

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG  
DES VERBANDES  
DEUTSCHER PHYSIKALISCHER GESELLSCHAFTEN

VON

M. VON LAUE UND R. W. POHL

129. BAND

MIT 249 TEXTABBILDUNGEN



BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG  
SPRINGER - VERLAG

1951

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg.

Printed in Germany.

Z. 37

V. 129

# Inhalt des 129. Bandes.

## Erstes Heft.

(Abgeschlossen am 29. Januar 1951.)

	Seite
SCHACHENMEIER, R., Zur Quantentheorie der Supraleitung. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 10. Oktober 1950) . . . . .	1
NEUERT, H., Über die Entstehung eines Auslösebereiches in Zählrohren mit reiner Dampffüllung. Mit 1 Figur im Text. (Eingegangen am 26. Oktober 1950) . . . . .	27
SCHMITZ, G., und O. KOCH, Abschließende Erklärung zu einer Arbeit von G. SCHMITZ, „Zur Breite der wandstabilisierten Bogenentladung“ und die daran anschließende Diskussion. (Eingegangen am 3. November 1950) .	33
KRAMER, J., Untersuchungen mit dem GEIGER-Spitzenzähler an bestrahlten Kristallen. Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 1. November 1950)	34
ANDERS, H., Ein Funkensender für schwach gedämpfte Zentimeterwellen stetig variierbarer Frequenz. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 3. November 1950) . . . . .	45
HORVÁTH, J. I., Ergänzungen zur Theorie des HCl-Moleküls. (Eingegangen am 21. November 1950) . . . . .	56
HELLWEGE, K. H., und H. G. KAHLE, Spektrum und Struktur kristalliner Europiumsalze. I. Europiumchlorid $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 16. November 1950) . . . . .	62
HELLWEGE, K. H., und H. G. KAHLE, Spektrum und Struktur kristalliner Europiumsalze. II. Europiumbromat $\text{Eu}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Mit 15 Figuren im Text. (Eingegangen am 16. November 1950) . . . . .	85
SCHMITZ, GEORG, und WOLFGANG HECKER, Zur numerischen Berechnung von Temperaturverteilungen in wandstabilisierten Bogenentladungen. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 20. November 1950) . . . . .	104
MAECKER, H., Ein Lichtbogen für hohe Leistungen. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 6. November 1950) . . . . .	108

## Zweites Heft.

(Abgeschlossen am 13. Februar 1951.)

PAETZOLD, H. K., Über den Temperatur- und Druckeinfluß auf Elektronenterme in Kristallen. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 19. November 1950) . . . . .	123
KOCH, O., und H. DUNSTÄDTER, Ein Beitrag zur Temperaturbestimmung im wandstabilisierten Quecksilberhochdruckbogen. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 24. November 1950) . . . . .	140
MEYER-SCHÜTZMEISTER, LUISE, Untersuchungen des äußeren Photoeffektes am Kupferoxydul und am Kupferoxyd. Mit 9 Figuren im Text. (Eingegangen am 27. November 1950). . . . .	148
ECKER, GÜNTER, Theorie der Polarisation des Kanalstrahllichtes. II. Berechnung der Polarisationswerte und Vergleich mit den Messungen. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 2. Dezember 1950) . . . . .	161

WASSERRAB, THEODOR, Die Neutralgaserwärmung der Niederdruckgasentladung. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 2. Dezember 1950).	190
KULENKAMPFF, H., M. SCHEER und R. SCHITTENHELM, Untersuchungen der räumlichen Verteilung der Röntgen-Bremsstrahlung einer 5 MeV-Elektronenschleuder. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 5. Dezember 1950)	202
THOMAS, HANS, Über Widerstandslegierungen. Mit 15 Figuren im Text. (Eingegangen am 16. Dezember 1950)	219

## Drittes Heft.

(Abgeschlossen am 20. März 1951.)

SCHEIBE, A., und U. ADELSBERGER, Über die Phase des Standes der Erde. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 18. Dezember 1950).	233
BECK, FRIEDRICH, Das elektrodynamische Potential in der erweiterten phänomenologischen Theorie der Supraleitung. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 16. Dezember 1950).	246
FLEISCHMANN, R., Interferenzverfahren zur Messung der absoluten Phasen bei der Untersuchung absorbierender Medien. Mit 4 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. Dezember 1950)	275
FLEISCHMANN, R., und H. SCHOPPER, Die Bestimmung der optischen Konstanten und der Schichtdicke absorbierender Schichten mit Hilfe der Messung der absoluten Phasenänderung. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. Dezember 1950)	285
DÖRNENBURG, G., geb. PROST und R. FLEISCHMANN, Änderung des Phasensprungs bei der Reflexion an Silber in Abhängigkeit vom Einfallswinkel. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. Dezember 1950)	300
LEIBFRIED, G., Zur atomistischen Theorie der Elastizität. (Eingegangen am 30. Januar 1951)	307
DORENDORF, HEINZ, Ultraviolette Absorptionsbanden an photochemisch veränderten KCl- und KBr-Kristallen. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 1. Februar 1951)	317
LARENZ, RUDOLF WILHELM, Über ein Verfahren zur Messung sehr hoher Temperaturen in nahezu durchlässigen Bogensäulen. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 27. Dezember 1950)	327
LARENZ, RUDOLF WILHELM, Temperaturmessungen in der Säule eines GERDIEN-Bogens. Mit 11 Figuren im Text. (Eingegangen am 27. Dezember 1950)	343
HOUTERMANS, F. G., und M. TEUCHER, Das Primärspektrum der schnellen Neutronen einer (Ra $\alpha$ + Be)-Quelle und deren unelastische Stöße in Pb. II. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 9. Februar 1951)	365

## Viertes Heft.

(Abgeschlossen am 2. April 1951.)

BURHORN, F., und H. MAECKER, Feldstärkemessungen an wasserstabilisierten Hochleistungsbögen. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 13. Januar 1951)	369
FLEISCHMANN, R., Die Struktur des physikalischen Begriffssystems. (Eingegangen am 15. Januar 1951)	377



DEHMELT, H. G., und H. KRÜGER, Quadrupol-Resonanzfrequenzen von Cl- und Br-Kernen in kristallinem Dichloräthylen und Methylbromid. Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 29. Januar 1951) . . . . .	401
SCHOPPER, HERWIG, Bestimmung der Energieverteilung von $\beta$ -Spektren aus Absorptionsmessungen. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 1. Februar 1951) . . . . .	416
SEVERIN, HANS, Zur Theorie der Beugung elektromagnetischer Wellen. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 12. Februar 1951) . . . . .	426
DIETRICH, ISOLDE, Thermoelektrischer Homogeneffekt an feinkristallinen Metalldrähten. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 29. Januar 1951) . . . . .	440
GEISS, JOHANNES, Ergebnisse der erweiterten phänomenologischen Theorie der Supraleitung. Mit 16 Figuren im Text. (Eingegangen am 1. Februar 1951) . . . . .	449

#### Fünftes Heft.

(Abgeschlossen am 28. April 1951.)

KÖNIG, HANS, Verkohlung organischer Objekte durch Elektronen. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 30. Januar 1951) . . . . .	483
KÖNIG, H., und G. HELWIG, Über dünne aus Kohlenwasserstoffen durch Elektronen- oder Ionenbeschuß gebildete Schichten. Mit 10 Figuren im Text. (Eingegangen am 30. Januar 1951) . . . . .	491
MÜSER, HELMUT, Leistungsgrenzen von Photowiderständen. (Eingegangen am 10. Februar 1951) . . . . .	504
HIBY, J. W., und M. PAHL, Einzelstreuung von Molekülen in einem Gas mit MAXWELL-Verteilung. Mit 8 Figuren im Text. (Eingegangen am 8. Februar 1951) . . . . .	517
SCHULTZ, WALTER, Energieverlust schneller Elektronen beim Durchgang durch Folien (Vielfachstreuung). Mit 3 Figuren im Text. (Eingegangen am 28. Februar 1951) . . . . .	530

#### Sechstes Heft.

(Abgeschlossen am 17. Mai 1951.)

ROTTA, J., Statistische Theorie nichthomogener Turbulenz. Mit 6 Figuren im Text. (Eingegangen am 22. Februar 1951) . . . . .	547
OEHME, REINHARD, Erzeugung von Photonen beim Zusammenstoß von Nukleonen. Mit 7 Figuren im Text. (Eingegangen am 28. Februar 1951) . . . . .	573
BERGMANN, LUDWIG, Mit elektrischen Wechselspannungen erzeugte Staubfiguren. Mit 13 Figuren im Text. (Eingegangen am 15. März 1951) . . . . .	611
MARSCHALL, H., und D. WISKOTT, Die Linienform der Resonanzstreuung von $\alpha$ -Teilchen. Mit 5 Figuren im Text. (Eingegangen am 17. März 1951) . . . . .	619
HELLWEGE, K. H., Optische Anisotropie kubischer Kristalle bei Quadrupolstrahlung. Mit 2 Figuren im Text. (Eingegangen am 21. März 1951) . . . . .	626
Autorenverzeichnis . . . . .	642



Digitized by the Internet Archive  
in 2024

## Zur Quantentheorie der Supraleitung.

Von

R. SCHACHENMEIER.

Mit 1 Figur im Text.

(Eingegangen am 10. Oktober 1950.)

Es wird gezeigt, daß zur Deutung der Supraleitung nur Wellengruppen dienen können, welche zum entarteten Teil des Streckenspektrums gehören, und daß dieselben bei Elementen der zweiten Spalte des periodischen Systems übereinstimmen mit Wellenpaketen nahe der Oberfläche der FERMI'schen Impulskugel.

Eine zweckmäßige Form von Wellengruppen wird angegeben.

Aus diesen wird die Wellenfunktion der Gesamtheit der  $2N$ -Valenzelektronen bei COULOMBScher Wechselwirkung aufgebaut. Dieselbe enthält in nullter Näherung die ungestörten Wellenfunktionen der einzelnen Elektronen. Es wird gezeigt, daß die in höherer Näherung hinzutretenden Korrektionsglieder existieren, in konvergente Reihen entwickelt werden können und daß sie gegen die nullten Näherungen vernachlässigbar klein sind.

Die aufgestellte Wellenfunktion ist antisymmetrisch gegenüber der Gruppe der Permutationen der Elektronen. Es folgt ferner aus ihr, daß die COULOMBSche Wechselwirkung einen Ordnungszustand der Elektronen herstellt, welcher energetisch tiefer liegt als der ungeordnete Zustand des FERMI-Gases und daher stabil ist. Die Ableitung einiger Eigenschaften der Supraleiter aus dieser Wellenfunktion wird gelegentlich kurz gestreift.

### Bearbeiteter Fragenkomplex.

Die Quantentheorie der Supraleitung hat eine Ergänzung und Klärung erfahren dadurch, daß W. HEISENBERG<sup>1</sup> ihr Verhältnis zur FERMI'schen Statistik untersucht und deren Gültigkeitsgrenzen festgestellt hat. Außerhalb dieser erhält er spontane Ordnungszustände, durch welche zahlreiche Eigenschaften der Supraleitung verständlich werden.

Zum Nachweis benutzt HEISENBERG teilweise nicht konvergente Näherungsverfahren<sup>2</sup>. Es erscheint daher wünschenswert, auch andere Methoden anzuwenden<sup>3</sup>. Als Beitrag zur Bearbeitung des aufgeworfenen Fragenkomplexes wird im folgenden eine Wellenfunktion aufgestellt, aus welcher die zum atomistischen Verständnis der Supraleitung führenden Grundtatsachen ohne Konvergenzschwierigkeiten abgeleitet werden können.

<sup>1</sup> HEISENBERG, W.: Z. Naturforschg. 2a, 185 (1947); 3a, 65 (1948).

<sup>2</sup> Diese Schwierigkeiten sind auch in der neuesten Darstellung von H. KOPPE, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaft, Bd. 23, S. 251 ff., nicht behoben.

<sup>3</sup> Hinsichtlich der physikalischen Aussagen der Theorie s. S. 25/26.



Die Aufgabe wird dadurch erleichtert, daß von einigen, bereits vor längerer Zeit erhaltenen Ergebnissen<sup>1</sup> Gebrauch gemacht werden kann.

### § 1. Wellenpakete an der Oberfläche der Impulskugel.

Nach der HEISENBERGSchen Theorie hängt die Supraleitung mit einer Besonderheit im Verhalten der Elektronen an der Oberfläche der FERMISchen Grenzkugel des Impulsraumes zusammen. Bei zweiwertigen Metallen ist diese Aussage gleichbedeutend mit der bereits von mir aufgefundenen Tatsache, daß die Elektronen im entarteten Teil des Streckenspektrums für die Supraleitung verantwortlich sind<sup>2</sup>.

Diese Übereinstimmung wird ersichtlich an Hand des Ausdrucks, welchen die FERMISChe Statistik für den Impuls  $S$  eines Elektrons der Grenzkugel liefert:

$$S = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} h N^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

worin  $h$  das PLANCKSche Wirkungsquantum und  $2N$  die räumliche Dichte der Valenzelektronen, also  $N$  diejenige der Elektronen gleichen Spins bedeutet, oder wenn

$$S = S' \cdot h \quad (2)$$

gesetzt wird,

$$S' = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} N^{\frac{1}{2}}. \quad (3)$$

Wir setzen ein kubisches Kristallgitter voraus mit der Gitterkonstanten  $a$ , so daß

$$N = a^{-3}, \quad (4)$$

also

$$S' = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{\frac{1}{2}} a^{-1}. \quad (5)$$

Betrachten wir andererseits ein Elektron, welches an einer Netzebene BRAGGSche Reflexion erleidet, so gilt, wenn sein Impuls  $\mathfrak{K}$  senkrecht zur Netzebene gerichtet ist,

$$\mathfrak{K} = \frac{1}{2a}, \quad (6)$$

also wegen (5) auch

$$S' = \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} |\mathfrak{K}| = 0,985 |\mathfrak{K}|. \quad (7)$$

Da nur Elektronen in der unmittelbaren Umgebung von  $S'$ , aber außerhalb der Kugeloberfläche in Betracht kommen, so fallen die beiden

<sup>1</sup> SCHACHENMEIER, R.: Z. Physik **74**, 503 (1932); **89**, 183 (1934); **90**, 680 (1934); **94**, 812, 815 (1935). — Phys. Z. **35**, 966 (1934). — Z. techn. Phys. **15**, 542 (1934).

<sup>2</sup> Z. Physik **74** (1932), insbes. S. 514, 516, 534, wo auch bereits darauf hingewiesen ist, daß diese Elektronen an der Abfallstelle der FERMISchen Verteilungsfunktion, das ist an der Oberfläche der Grenzkugel, liegen; ferner Z. Physik **89**, 184 ff. (1934).



Impulsbereiche praktisch zusammen. Die zur Umgebung von  $\mathfrak{R}$  gehörigen Eigenwerte liegen im entarteten Teil des Streckenspektrums<sup>1</sup>. Daraus ergibt sich die erwähnte Übereinstimmung.

Um nun zur Wellenfunktion der in den angegebenen Zuständen befindlichen Elektronen zu gelangen, bildet man aus ihnen Wellengruppen („Wellenpakete“), was auf verschiedene Weise möglich ist. Auf dem von mir a. a. O. und im folgenden (s. § 2 A, S. 9/10) beschrittenen Weg werden jeweils zwei oder mehrere fortschreitende Wellen zu einer (abgesehen von einem kleinen Restglied) stehenden Welle überlagert, welcher ein bestimmter Eigenwert des entarteten Spektrums zukommt. Ihre Gruppengeschwindigkeit ist sehr klein. In diesen Wellengruppen ist das Elektron räumlich nicht auf enge Bezirke beschränkt sondern über den ganzen Kristall verbreitet, aber mit im Raume variabler, dreifach periodischer Aufenthaltswahrscheinlichkeit. In Übereinstimmung mit der HEISENBERGSchen Unbestimmtheitsrelation sind andererseits ihre Impulse um so genauer festgelegt.

Ein anderer Weg zur Bildung von Wellengruppen besteht darin, daß man mit HEISENBERG das Elektron auf einen engen Bezirk (dessen Abmessungen jedoch erheblich größer als die atomaren sind) ohne scharf definierten Eigenwert lokalisiert. Dabei ist aber zu beachten, daß ebenfalls nur die oben angegebenen ausgezeichneten Elektronenzustände verwendet werden dürfen. Denn die Wellengruppe hat die Form<sup>2</sup>

$$\mathfrak{F}(\mathbf{r}) = h^3 \cdot \int e^{\alpha(\cos \zeta - 1) - \beta \hbar \left| k - \frac{0,985}{2a} \right| + 2\pi i(\mathbf{t}, \mathbf{r})} \times \left. \begin{array}{l} \\ \times k^2 dk d\zeta d\varphi = \frac{1}{2\pi \hbar} \int e^{\sigma + 2\pi i(\mathbf{t}, \mathbf{r})} dv; \end{array} \right\} \quad (8)$$

darin bedeuten  $\mathbf{r}$  den Vektor im Koordinatenraum mit den Komponenten  $x, y, z$ ;  $k, \zeta, \varphi$  Polarkoordinaten im Impulsraum;  $\alpha, \beta$  Konstante, welche unter anderem die „Flankensteilheit“ des Wellenpaketes bestimmen.

Um mit derselben operieren zu können, muß man dafür sorgen, daß sie nicht „auseinanderläuft“. Zu dem Zweck muß der Ausdruck (8) durch den strengeren, zeitabhängigen ersetzt werden:

$$\mathfrak{F}(\mathbf{r}, t) = h^3 \cdot \int e^{\sigma + 2\pi i \left\{ (\mathbf{t}, \mathbf{r}) - \frac{\mathbf{F}}{\hbar} t \right\}} dv, \quad (9)$$

<sup>1</sup> Siehe die beispielsweise Darstellung in Fig. 1.

<sup>2</sup> Vgl. HEISENBERG: Z. Naturforsch. 2a, 190 (1947); die dortige Bezeichnung für den Impuls hängt mit der hier gebrauchten wie folgt zusammen:  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{f}$ ,  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} = \hbar |\mathbf{f}|$ ; ferner ist (2), (6), (7) benutzt.

( $F$  Eigenwert,  $t$  Zeit). Aus diesem erhält man die Gruppengeschwindigkeit für eine hinreichend enge Wellengruppe<sup>1</sup>

$$v = \frac{1}{m\hbar} \frac{dF}{d\mathfrak{k}}, \quad (10)$$

das ist die Geschwindigkeit, mit welcher sich die mittlere Amplitude fortbewegt. Berechnet man diese im nicht entarteten Teil des Spektrums und beachtet, daß zu diesen Zuständen die Energie gehört

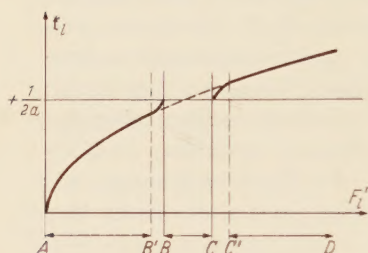


Fig. 1. Energie-Impulsdiagramm.  $AB$ ,  $CD$  Streckenspektrum;  $A'B'$  nahezu vollbesetzte Zone (Energieband);  $B'B$ ,  $C'C'$  entarteter Teil des Streckenspektrums;  $B'C$  verbotenes Gebiet. Die Richtung des Impulsvektors  $\mathfrak{k}_l$  ist konstant gehalten.

$$F = P + \frac{\hbar^2}{2m} \mathfrak{k}^2 \quad (11)$$

( $m$  Ruhmasse des Elektrons; bezüglich  $P$  vgl. S. 6), so wird

$$v = \frac{\hbar}{m} \mathfrak{k}. \quad (12)$$

Es hat also keinen Sinn, an solchen Stellen des Spektrums Wellenpakete zu bilden, da man gezwungen ist, die Gruppe so eng zu wählen, daß, wie (12) zeigt, die Gruppengeschwindigkeit gleich der Phasengeschwindigkeit des einzelnen Elektrons wird. Tut man dies nicht, sondern macht die Gruppe weiter, so wird ihre Gestalt gemäß der Darstellung (9) zeitabhängig, und das Paket „läuft auseinander“.

Diese Schwierigkeit tritt nicht auf, wenn man die Gruppe im entarteten Teil des Spektrums bildet. Dort ist  $dF_l'/d\mathfrak{k}_l$  klein (vgl. z. B. Fig. 1 und S. 7—9), und wenn man (9) in die Form bringt<sup>2</sup>

$$\mathfrak{Y}(\mathfrak{r}, t) = \hbar^3 \cdot e^{2\pi i \left( t_0 \mathfrak{r} - \frac{1}{\hbar} F_0' t \right)} \int e^{\sigma + 2\pi i \left\{ (t-t_0) \mathfrak{r} - \frac{1}{\hbar} (F_l' - F_0') t \right\}} d\mathfrak{v}, \quad (13)$$

so ist auch  $F_l' - F_0'$  eine kleine Größe. Damit ist die Gestalt des Wellenpaketes nahezu zeitunabhängig.

Die nach dem ersten Vorschlag (S. 3) gebildeten Wellengruppen haben andererseits vor diesen den Vorteil, daß man nicht über ein endliches, wenn auch noch so kleines, Intervall des Spektrums integrieren braucht, da der Gruppe ein scharfer Energiewert zukommt. Diesen kann man beliebig nahe an der Grenze des Energiebandes wählen und

<sup>1</sup> Vgl. z. B. SOMMERFELD: Atombau und Spektrallinien, Bd. II, S. 715 ff. 1944; mit den dortigen Bezeichnungen  $\omega$ ,  $k$  besteht folgender Zusammenhang:  $\omega = \frac{2\pi F}{\hbar}$ ,  $k = 2\pi |\mathfrak{k}|$ .

<sup>2</sup> Vgl. z. B. LAMB: Hydrodynamics. — SOMMERFELD, a. a. O. — JOOS: Lehrbuch der Theoretischen Physik.

dadurch die Zeit, welche bis zum „Auseinanderlaufen“ verfließt, beliebig groß machen. Dies ist von Wichtigkeit für alle mit den Wellengruppen angestellten Überlegungen, welche stillschweigend ihr „Beisammenbleiben“ voraussetzen.

## § 2. Die wahre Wellenfunktion.

(Wellenfunktion der Valenzelektronen unter COULOMBScher Wechselwirkung.)

Im folgenden wird die Wellenfunktion der  $2N$  Valenzelektronen des zweiwertigen Metalls unter Berücksichtigung der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen denselben aufgestellt. Da nur die allgemein üblichen modellmäßigen Annahmen über Elektronenleiter vorausgesetzt werden, so müßte sie, wenn sie streng richtig berechnet werden könnte, das gesamte elektrische und magnetische Verhalten des Metalls beschreiben. Sie könnte deshalb als „wahre Wellenfunktion“ bezeichnet werden.

Eine solche Wellenfunktion wird auch von HEISENBERG postuliert. Da er aber für die Elektronen an der Oberfläche der Impulskugel andere Wellenpakete vorschreibt (s. § 1) und auch im Inneren derselben nur ebene Wellen vorsieht, wo wir auch kugelförmige Wellen zulassen (s. § 2 A), so erhält sie äußerlich eine andere Gestalt. Zur Ableitung bestimmter Vorgänge im Supraleiter erscheint sie weniger geeignet, weil das auf sie angewendete Störungsverfahren nicht konvergiert.

Wir legen, ebenso wie in § 1, den folgenden Betrachtungen ein zweiwertiges Metall mit kubischem Gitter der Gitterkonstante  $a$  zugrunde und betrachten das Gesamtsystem der  $2N$  Valenzelektronen. Dieselben stehen unter dem Einfluß der positiven Ladungen der Atomreste und der gegenseitigen COULOMBSchen Wechselwirkung (das ist elektrostatische Abstoßung).

Daß die letztere den für die Supraleitung wesentlichen Ordnungseffekt liefert, wurde bereits früher<sup>1</sup> bewiesen und wird im folgenden auf kürzerem Wege neu abgeleitet (s. S. 19). Der gleiche Effekt wird auch von HEISENBERG postuliert und durch statistische Überlegungen gestützt.

Wir nehmen an, daß zu irgendeinem Zeitpunkt je  $N$  Elektronen positiven bzw. negativen Spin haben und bezeichnen die Koordinaten der ersten Gruppe mit

$$(\xi_1)(\xi_2) \dots (\xi_N),$$

die der zweiten mit

$$(x_1)(x_2) \dots (x_N),$$

wobei  $(\xi_1)$  für  $(\xi_1 \eta_1 \zeta_1)$ ,  $(x_1)$  für  $(x, y_1 z_1)$  geschrieben ist usw.

<sup>1</sup> Siehe insbesondere Z. Physik **89**, 207 (1934), Gl. (2.45).



Die gesuchte Wellenfunktion  $\vartheta$  der 2N-Elektronen muß der Differentialgleichung genügen

$$\left. \begin{aligned} & \sum_{(k)} (I_{\xi_k} + I_{\eta_k} + I_{\zeta_k}) \vartheta = \frac{\hbar^2 E}{2m} \vartheta \\ & \times \left\{ \sum_{(k)} (U(\xi_k) + U(\eta_k)) - e^2 \sum_{(k,l)} \left( \frac{1}{2\varrho_{k,l}} + \frac{1}{\varrho'_{k,l}} + \frac{1}{2r_{k,l}} \right) - M^* \right\} \vartheta = 0; \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

$\sum_{(k)} \sum_{(k,l)}$  summieren über  $k, l = 1, 2, \dots, N,$

und es bedeuten:

$$\left. \begin{aligned} \Delta_{\xi_k} &= \frac{\partial^2}{\partial \xi_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial \zeta_k^2}, & \Delta_{x_k} &= \frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \\ \varrho_k &= \text{Vektor mit den Komponenten } \xi_k, \eta_k, \zeta_k \\ \mathbf{r}_k &= \text{Vektor mit den Komponenten } x_k, y_k, z_k \\ \varrho_{k,l} &= |\varrho_k - \varrho_l| \quad (k \neq l); \quad r_{k,l} = |\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l| \quad (k \neq l); \quad \varrho'_{k,l} = |\varrho_k - \varrho_l| \\ \varrho'_{l,l} &= r_{l,l} = \infty; \quad \varrho'_{k,l} = \varrho_{k,l}; \quad r_{k,l} = r_{l,k}; \quad \varrho'_{k,l} \neq \varrho'_{l,k}; \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

$M^*$  Eigenwert (reelle Zahl);  $U(\xi_k)$  potentielle Energie des Elektrons  $(x_k, y_k, z_k)$ ; für diese gilt

$$U(x_k) = U_1(x_k) + P, \quad (16)$$

wobei  $P/e$  das „ebene“ Gitterpotential ist (Lösung des Elektrons).  $U_1(x_k)/e$  ist dreifach periodisch mit der Periode  $a$  und geht in der Nähe eines Gitterpunktes in das Coulombsche Potential des Atomrestes über (s. (91) S. 17). Dasselbe verschwindet in größeren Entfernungen von denselben (gemessen an den Abmessungen des Atomrestes). In großen Abständen von den Gitterpunkten ist also

$$U(x_k) \sim P, \quad U_1(x_k) \sim 0.$$

Wir betrachten die Elektronen in einem würfelförmigen Grundgebiet der Kantenlänge 1, auf dessen Oberfläche die Zyklizitätsbedingungen vorgeschrieben sind. Diese besagen, daß  $\partial/\partial \xi, \partial/\partial \eta, \partial/\partial \zeta$  (in nach innen gerichtete Normale) in den Punkten  $\bar{\mathbf{r}}_1$  und  $\bar{\mathbf{r}}_2 = \mathbf{n}$  übereinstimmen, wenn der Vektor  $\bar{\mathbf{r}}_k$  einen beliebigen Punkt der Oberfläche bedeutet, und der Vektor

$$\mathbf{n} \equiv (n_x, n_y, n_z) = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (17)$$

ist. Die Zyklizitätsbedingungen sollen für alle Eigenwertprobleme des folgenden vorgeschrieben werden.

#### A. Ansätze für die Näherungen nullter und erster Ordnung.

Zur Aufstellung der gesuchten Wellenfunktion wenden wir Näherungsverfahren an, in welchen die potentielle Energie und die Wechsel



wirkungsglieder als Störungsfunktionen behandelt werden. Eine Eigenlösung der Wellengleichung (14) kann angesetzt werden in der Gestalt

$$\Theta = \chi(\xi_1 \dots \xi_N x_1) \Psi(x_2 \dots x_N) + w(\xi_1 \dots \xi_N x_1 \dots x_N). \quad (18)$$

$\chi, \Psi, w$  haben dabei den Wellengleichungen zu genügen

$$\left\{ \left( \sum_{(k)} \Delta_{\xi_k} + \Delta_{x_1} \right) \chi - \frac{8\pi^2 m}{h^2} \times \right. \\ \left. \times \left\{ \sum_{(k)} U(\xi_k) + U(x_1) - \frac{e^2}{2} \sum_{(k,l)} \frac{1}{r_{k,l}} - \frac{e^2}{2} \sum_{(l)} \frac{1}{r_{1,l}} - L^* \right\} \chi = 0, \right\} \quad (19)$$

$$\frac{\sum_{(k)} \Delta_{\xi_k} \Psi - \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left\{ \sum_{(k)} U(\xi_k) - \frac{e^2}{2} \sum_{(k,l)} \frac{1}{r_{k,l}} - K \right\} \Psi = 0, \quad (20)$$

$$\left\{ \sum_{(k,l)} \{ \Delta_{\xi_k} + \Delta_{x_l} \} w - \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left\{ \sum_{(k)} U(\xi_k) + U(x_1) - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{e^2}{2} \sum_{(k,l)} \left( \frac{1}{2r_{k,l}} + \frac{1}{r_{k,l}} + \frac{1}{2r_{l,k}} \right) - M^* \right\} w - \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left\{ \sum_{(k,l)} \left( \frac{1}{r_{k,l}} + \frac{1}{r_{l,k}} \right) \right\} \chi \Psi, \right\} \quad (21)$$

$\left( \sum_{(k)} \sum_{(k,l)} \right.$  summieren über  $k, l = 1, \dots, N$ ;

$\sum_{(k)} \sum_{(k,l)}$  summieren über  $k, l = 2, \dots, N$ ;

$\sum'_{(k,l)}$  summiert über  $k = 2, \dots, N$ ;  $l = 1, \dots, N$ )

$w$  wird in § 3 berechnet und ergibt sich als kleine Größe.

Zur Befriedigung von (20) benutzen wir die Zustände von Elektronen gleichen Spins, deren Impulse  $\mathbf{k}_l$  innerhalb der FERMI'schen Grenzkugel liegen. Dieselben sind Lösungen des Einelektronenproblems

$$\Delta_{x_l} \psi'_l - \frac{8\pi^2 m}{h^2} [U(x_l) - F_l] \psi'_l = 0, \quad (l = 2, 3, \dots, N). \quad (22)$$

Sie können als modulierte ebene Wellen aufgefaßt werden in der Gestalt

$$\psi'_l(x_l) = e^{2\pi i(\mathbf{k}_l, \mathbf{r}_l)} \cdot A_l(x_l) \quad (l = 2, 3, \dots, N). \quad (23)$$

Da zufolge der FERMI'schen Statistik alle Zustände innerhalb der Grenzkugel besetzt sind, so können diese Elektronen keine Übergänge mit kleinen Energieänderungen, welche bei den in Frage kommenden tiefen Temperaturen und ohne äußere Felder allein möglich sind, ausführen. Stöße derselben untereinander und damit die Wechselwirkungsglieder  $e^2/r_{k,l}$  können daher nur einen unbedeutenden Einfluß auf die Gestalt der Lösung von (20) haben. Es ist daher mit guter Annäherung

$$\Psi = \psi'_2(x_2) \cdot \psi'_3(x_3) \dots \psi'_N(x_N) \quad (24)$$

und der zugehörige Eigenwert

$$K = \sum_{(l)} F_l'. \quad (25)$$

Die Eigenwerte  $F_l'$  von (22) unterscheiden sich nur sehr wenig von denen der kräftefreien Elektronen gleichen Impulses, deren Wellenfunktionen  $\psi_l$  der Wellengleichung gehorchen

$$\Delta_{x_l} \psi_l - \frac{8\pi^2 m}{h^2} (P - F_l) \psi_l = 0, \quad (l = 2, 3, \dots, N) \quad (26)$$

und streng ebene Wellen darstellen

$$\psi_l(x_l) = e^{2\pi i(t_l, x_l)}, \quad (l = 2, 3, \dots, N). \quad (27)$$

Die Eigenwerte  $F_l$  hängen mit den Impulsen  $t_l$  zusammen gemäß

$$F_l = P + \frac{h^2}{2m} t_l^2. \quad (28)$$

Den kräftefreien Elektronen können anstatt ebener Wellen auch Zustände vorgeschrieben werden, welchen keine eindeutige Impulsrichtung zukommt. Sind  $s, \varrho, \omega$  Polarkoordinaten, so schreibt sich der Differentialoperator der Wellengleichung (22)

$$\Delta_0 = \frac{1}{s^2} \frac{\partial}{\partial s} \left( s^2 \frac{\partial}{\partial s} \right) + \frac{1}{s^2 \sin \gamma} \frac{\partial}{\partial \gamma} \left( \sin \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} \right) + \frac{1}{s^2 \sin^2 \gamma} \frac{\partial^2}{\partial \omega^2} \quad (29)$$

und eine Lösung von

$$\Delta_0 \varphi_0 - \frac{8\pi^2 m}{h^2} (P - E) \varphi_0 = 0 \quad (30)$$

ist

$$\varphi_0 = \int \frac{C}{\mu s} I_{n+1/2}(\mu s) P_n^{n'}(\cos \gamma) e^{i n' \omega}. \quad (31)$$

Wird  $\varphi_0$  als Funktion von  $\xi_l, \eta_l, \zeta_l$  geschrieben vermittelt

$$\left. \begin{aligned} \xi_l &= s \cdot \sin \gamma \cdot \cos \omega + \text{const}, & \eta_l &= s \cdot \sin \gamma \cdot \sin \omega + \text{const}, \\ \zeta_l &= s \cdot \cos \gamma + \text{const}, \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

so genügt die lineare Kombination

$$\varphi = \sum_{(n)} \varphi_0(\varrho_l + n a) e^{i(g, n)a} \quad (33)$$

$\varrho_l$  ist in (15),  $n$  in (17) angegeben, die Komponenten des Vektors  $g$  liegen<sup>1</sup> zwischen  $+\pi a$  und  $-\pi a$ , den Grenzbedingungen auf der Oberfläche

<sup>1</sup> Bloch, F.: Z. Physik 52, 555 (1928).

des Grundgebietes und weist zugleich die Symmetrieeigenschaften des Gitters auf.  $\varphi$  wird normiert angenommen. Der zugehörige Eigenwert ist

$$E = P + \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \mu^2 = P + c \mu^2, \quad (34)$$

wo  $\mu = 2\pi/\lambda$  und  $\lambda$  die Wellenlänge der Kugelwelle ist, in welche  $\varphi_0$  für große  $s$  übergeht.

Im entarteten Teil des Streckenspektrums werden die „Eigenwertstörungen“  $F'_i - F_i$  beträchtlich. In diesem Bereich erleiden die Elektronen, deren Impulse und Eigenwerte wir mit  $\mathfrak{k}$ ,  $\mathfrak{k}'$  bzw.  $F_i$ ,  $F_i'$  bezeichnen, BRAGGSche Reflexion:

$$\mathfrak{k} - \mathfrak{k}' + n \frac{1}{a} = 0, \quad (35)$$

gleichzeitig ist, wenn  $\varepsilon$  einen Parameter bedeutet,

$$\mathfrak{k}'^2 = \mathfrak{k}^2 + \varepsilon. \quad (36)$$

Dabei ist zu beachten, daß  $\mathfrak{k}'$ ,  $\mathfrak{k}$  nicht die Vakuumimpulse bedeuten, sondern mit diesen vermittels eines Brechungsindex verknüpft sind gemäß

$$\mathfrak{k}_0 = \frac{\mathfrak{k}}{\sqrt{1 + \frac{P}{F_k}}}, \quad \mathfrak{k}'_0 = \frac{\mathfrak{k}'}{\sqrt{1 + \frac{P}{F_{k'}}}}. \quad (37)$$

Darin sind  $F_i$ ,  $F_i'$  die zu  $\mathfrak{k}$ ,  $\mathfrak{k}'$  gehörigen Eigenwerte,  $P/c$  das konstante, ebene Gitterpotential. Würde man vermittels dieser Beziehungen (37) die Vakuumimpulse in die BRAGGSchen Bedingungen (35), (36) einführen, so würde die einfache Form derselben verlorengehen. Wir operieren daher im folgenden mit  $\mathfrak{k}$ ,  $\mathfrak{k}'$  und derjenigen Wellengleichung, deren potentielle Energie durch  $U_1(x_1)$  dargestellt wird:

$$\Delta_{x_1} \psi' - \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} [U_1(x_1) - F'] \psi' = 0. \quad (38)$$

Lösungen dieser Wellengleichung sind in einfacher Form durch die Impulse  $\mathfrak{k}$ ,  $\mathfrak{k}'$  als nahezu stehende Wellen ausdrückbar

$$\left. \begin{aligned} \psi'_\alpha &= B_\alpha \cos 2\pi (\mathfrak{k}, \mathbf{r}_1) + B'_\alpha \cos 2\pi (\mathfrak{k}', \mathbf{r}_1) + q_\alpha, \\ \psi'_\beta &= B_\beta \sin 2\pi (\mathfrak{k}, \mathbf{r}_1) + B'_\beta \sin 2\pi (\mathfrak{k}', \mathbf{r}_1) + q_\beta \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

mit den Koeffizienten<sup>1</sup>

$$\frac{B'_\alpha}{B_\alpha} = -\frac{1}{V_{\mathfrak{k}, \mathfrak{k}'}} \left[ \frac{\hbar^2 \cdot \varepsilon}{4m} - \eta \right] \quad \frac{B'_\beta}{B_\beta} = -\frac{1}{V_{\mathfrak{k}, \mathfrak{k}'}} \left[ \frac{\hbar^2 \cdot \varepsilon}{4m} + \eta \right], \quad (40)$$

<sup>1</sup> Siehe z. B. BRILLOUIN, L.: Quantenstatistik, S. 285 („Struktur der Materie“ XIII).

worin

$$\eta = \left| \tilde{U}_{\mathbf{t}, \mathbf{t}'} = \frac{\hbar^4 t^2}{16m^2}, \quad \tilde{U}_{\mathbf{t}, \mathbf{t}'} = \int U_1(x_1) e^{i\mathbf{t} \cdot \mathbf{r}_1 + i\mathbf{t}' \cdot \mathbf{r}_1} d\tau(x_1); \right.$$

$$d\tau(x_1) = dx_1 dy_1 dz_1,$$

und den Eigenwerten

$$F'_\alpha = \frac{F_t + F_{t'}}{2} - \eta, \quad F'_\beta = \frac{F_t + F_{t'}}{2} + \eta. \quad (41)$$

Die Impulsvektoren  $\mathbf{t}$ ,  $\mathbf{t}'$  zeigen nach Punkten außerhalb, jedoch immer noch nahe, der Oberfläche der Grenzkugel. Im Streckenspektrum liegt dieser Zustand in dem bereits oben erwähnten entarteten Gebiet. Die Wellen (39) gehen daher nach dem oben gesagten in den Ansatz (24) nicht ein, sondern sind in den folgenden Ansätzen für die Wellenfunktion  $\chi$  enthalten.

Die Lösung von (19) ist abhängig außer von  $(x_1)$  auch noch von den Koordinaten der Elektronen  $(\xi_1), (\xi_2), \dots, (\xi_N)$ . Diesen schreiben wir Zustände vor, in welchen sie an Gitterionen gestreut oder gebunden sind und also durch kugelsymmetrische Lösungen des Einelektronenproblems

$$\Delta_0 \varphi' - \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} [U_1(s, \gamma, \omega) - E'] \varphi' = 0 \quad (42)$$

unter der Grenzbedingung „Endlichbleiben im unendlichen“ mit positiven oder negativen Eigenwerten dargestellt werden.  $U_1(s, \gamma, \omega)$  geht aus  $U_1(\xi_1, r_{1-1})$  mittels (32) hervor. Ist das Atom wasserstoffähnlich, so haben seine Eigenfunktionen die Gestalt

$$q'_0 = R(s) P_n^{n''}(\cos \gamma) e^{in''\omega}, \quad (43)$$

und  $R(s)$  ist verschieden, je nachdem der Eigenwert positiv oder negativ ist; im ersten Fall hält sich das Elektron in einem „Potentialtopf“ auf, im zweiten ist es frei beweglich. Die linearen Kombinationen

$$q' = \sum_{(n)} q'_l (q_l + n a) e^{i(g, n) a} \quad (44)$$

genügen den Grenzbedingungen auf der Oberfläche des Grundgebietes und zugleich den Symmetriebedingungen des Gitters. Diese Eigenfunktionen seien normiert.

Aus denselben können nun Eigenlösungen von (19) aufgebaut werden in der Gestalt

$$\left. \begin{aligned} \chi_\alpha &= \Pi_\alpha(\xi_1 x_1) \Phi(\xi_2 \dots \xi_N) + v_\alpha(\xi_1 \dots \xi_N x_1); \\ \chi_\beta &= \Pi_\beta(\xi_1 x_1) \Phi(\xi_2 \dots \xi_N) + v_\beta(\xi_1 \dots \xi_N x_1), \end{aligned} \right\} \quad (45)$$



wobei  $H_\alpha, H_\beta$  im folgenden unter  $B$ . definiert werden und  $\Phi$  der Wellengleichung gehorcht

$$\sum'_{(k)} \Delta_{\xi_k} \Phi - \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left[ \sum'_{(k)} U(\xi_k) - L \right] \Phi = 0 \quad (46)$$

( $\sum'$  summiert über  $k = 2, \dots, N$ )

und mit Hilfe der Lösungen (44) dargestellt werden kann als

$$\Phi = \varphi'_2(\xi_2) \varphi'_3(\xi_3) \dots \varphi'_N(\xi_N). \quad (47)$$

Der zugehörige Eigenwert ist

$$L = \sum'_{(k)} E'_k \quad (48)$$

$v_\alpha$  hat der inhomogenen Gleichung zu genügen:

$$\left( \sum'_{(k)} \Delta_{\xi_k} - \Delta_{\xi_1} \right) v_\alpha - \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left\{ \sum'_{(k)} U(\xi_k) - U(\xi_1) - e^2 \sum'_{(k,l)} \left( \frac{1}{2\varrho_{k,l}} + \frac{1}{\varrho'_{1,l}} \right) - L_\alpha^* \right\} v_\alpha \quad (49)$$

$$= \frac{8\pi^2 m}{h^2} e^2 \left( - \sum_{(k,l)} \frac{1}{2\varrho_{k,l}} - \sum'_{(l)} \frac{1}{\varrho'_{1,l}} \right) \Pi_\alpha \Phi$$

( $\sum_{(k,l)}$  summieren über  $k, l = 1, \dots, N$ ;  $\sum'$  über  $l = 2, \dots, N$ ).

Für die Eigenwerte gilt<sup>1</sup> (Definition von  $M_\alpha$  siehe § 2 B):

$$L_\alpha^* = M_\alpha + L + \Delta L_\alpha^*, \quad (50)$$

$$\Delta L_\alpha^* = -e^2 \int \left( \sum_{(k,l)} \frac{1}{2\varrho_{k,l}} + \sum'_{(l)} \frac{1}{\varrho'_{1,l}} \right) \Pi_\alpha^2 \Phi^2 d\tau'. \quad (51)$$

$$d\tau' = d\tau(\xi_1) \dots d\tau(\xi_N) d\tau(x_1), \quad d\tau(\xi_k) = d\xi_k d\eta_k d\zeta_k. \quad (52)$$

$v_\beta, M_\beta, \Delta L_\beta^*, L_\beta^*$  bestimmen sich aus entsprechenden Formeln.  $v_\alpha, v_\beta$  werden in § 3 berechnet und als kleine Größen nachgewiesen.

### B. Das Zweielektronenproblem.

Die Wellenfunktion  $\Pi_\alpha$  muß der Wellengleichung genügen

$$D(\Pi_\alpha) = (\Delta_{\xi_1} - \Delta_{\xi_1}) \Pi_\alpha - \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left\{ U(\xi_1) - U(x_1) - e^2 \sum'_{(l)} M_\alpha \right\} \Pi_\alpha = 0. \quad (53)$$

Eine analoge Gleichung besteht für  $\Pi_\beta$ .

Zur Lösung von (53) benutzen wir in nullter Näherung Wellenfunktionen, welche jeweils ein kräftefreies Elektron mit einem dem Gitterpotential unterworfenen Elektron ohne Wechselwirkung formal zu einem

<sup>1</sup> Der an sich bekannte Weg zur Ableitung dieser Formeln ist in Z. Physik **74**, 503, 525 (1932) enthalten.

System zusammenfassen. Das erste befindet sich in einem Zustand der Form (33) bzw. (27), welcher im folgenden mit  $q_\alpha, q_\beta$  bzw.  $\psi_\alpha, \psi_\beta$  bezeichnet wird und zu einem der Eigenwerte  $E_\alpha, E_\beta$  bzw.  $F_\alpha, F_\beta$  im nicht-entarteten Teil des Streckenspektrums gehöre. Der Zustand des zweiten habe die Form (44) bzw. (39), welche im folgenden mit  $q'_1 = q'$  bzw.  $\psi'_\alpha, \psi'_\beta$  bezeichnet wird, und gehöre zu einem der Eigenwerte  $E'$  bzw.  $F'_\alpha, F'_\beta$  im entarteten Teil des Streckenspektrums. Wellenfunktionen der angegebenen Art sind dann

$$\text{oder} \quad \left. \begin{aligned} \alpha_{01} &= q_\alpha(\xi_1) \psi'_\alpha(x_1); & \alpha_{02} &= q'(\xi_1) \psi_\alpha(x_1) \\ \beta_{01} &= q_\beta(\xi_1) \psi'_\beta(x_1); & \beta_{02} &= q'(\xi_1) \psi_\beta(x_1). \end{aligned} \right\} \quad (54)$$

Vermöge der in § 3 1b bewiesenen Tatsache, daß zu jedem Wert des Parameters  $\varepsilon$  Eigenwerte der Wellengleichungen (26), (30), (38), (42) existieren, welche den Bedingungen genügen

$$E' + F_\alpha = E_\alpha + F'_\alpha, \quad E' + F_\beta = E_\beta + F'_\beta, \quad (55)$$

können wir (54) als passende Ausgangslösungen nullter Ordnung im entarteten Teil des Spektrums benutzen. Bildet man aus ihnen

$$\alpha(\xi_1 x_1) = q_\alpha(\xi_1) \psi'_\alpha(x_1) + q'(\xi_1) \psi_\alpha(x_1) = \alpha_{01} + \alpha_{02}, \quad (56)$$

$$\beta(\xi_1 x_1) = q_\beta(\xi_1) \psi'_\beta(x_1) + q'(\xi_1) \psi_\beta(x_1) = \beta_{01} + \beta_{02} \quad (57)$$

und setzt ferner

$$\left. \begin{aligned} \alpha(x_1 \xi_1) &= \alpha'(x_1 \xi_1) = \alpha'_{01} + \alpha'_{02} = \alpha_{03} + \alpha_{04}, \\ \beta(x_1 \xi_1) &= \beta'(x_1 \xi_1) = \beta'_{01} + \beta'_{02} = \beta_{03} + \beta_{04}, \end{aligned} \right\} \quad (58)$$

so sind die Wellenfunktionen

$$\left. \begin{aligned} \alpha_0 &= \alpha + \alpha' = \alpha_{01} + \alpha_{02} + \alpha_{03} + \alpha_{04}, \\ \beta_0 &= \beta - \beta' = \beta_{01} + \beta_{02} - \beta_{03} - \beta_{04} \end{aligned} \right\} \quad (59)$$

symmetrisch bzw. antisymmetrisch in den beiden Elektronen, d. h. es ist

$$\alpha_0(\xi_1 x_1) = \alpha_0(x_1 \xi_1), \quad \beta_0(\xi_1 x_1) = -\beta_0(x_1 \xi_1). \quad (60)$$

Die beiden Elektronen haben also in  $\beta_0$  entgegengesetzten und in  $\alpha_0$  gleichgerichteten Spin.

Wir benutzen  $\alpha_0, \beta_0$  als Näherungen nullter Ordnung für die gesuchten Eigenfunktionen von (53). Sie mögen mittels eines Normierungsfaktors normiert sein, so daß

$$\int \alpha_0^2 d\tau(\xi_1) d\tau(x_1) = 1, \quad \int \beta_0^2 d\tau(\xi_1) d\tau(x_1) = 1. \quad (61)$$

Ferner folgt aus (60), daß sie zueinander orthogonal sind

$$\int \alpha_0 \beta_0 d\tau(\xi_1) d\tau(x_1) = 0, \quad (62)$$

und daß auch

$$\int \frac{\alpha_0 \beta_0}{\varrho_{11}} d\tau(\xi_1) d\tau(x_1) = 0. \quad (63)$$

Wir machen nun für die ersten Näherungen den Ansatz<sup>1</sup>

$$\Pi_\alpha = \alpha_0 + u_\alpha, \quad \Pi_\beta = \beta_0 + u_\beta \quad (64)$$

und erhalten aus (53)

$$\left. \begin{aligned} D(u_\alpha) + D(\alpha_0) &= 0 & (\text{mit } M = M_\alpha), \\ D(u_\beta) + D(\beta_0) &= 0 & (\text{mit } M = M_\beta). \end{aligned} \right\} \quad (65)$$

Mit Hilfe von (16), (26), (38), (55) und der auf rechtwinklige Koordinaten transformierten Gl. (30), (42) kann gezeigt werden<sup>2</sup>, daß

$$\left. \begin{aligned} (\Delta_{\xi_1} + \Delta_{x_1}) \alpha_0 &= -\frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} [(-P + E_\alpha + F'_\alpha) \alpha_0 - \\ &\quad - U_1(\xi_1) (\varphi'(\xi_1) \psi_\alpha(x_1) + \varphi_\alpha(x_1) \psi'_\alpha(\xi_1)) - \\ &\quad - U_1(x_1) (\varphi_\alpha(\xi_1) \psi'_\alpha(x_1) + \varphi'(x_1) \psi_\alpha(\xi_1))] \end{aligned} \right\} \quad (66)$$

und analog für  $\beta_0$ .

Hiermit und mit den Abkürzungen

$$I_{\alpha_0} = \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} \left[ (E_\alpha + F'_\alpha - M_\alpha - \frac{e^2}{\varrho_{11}} + P) \alpha_0 + i_{\alpha 1} + i_{\alpha 2} + i_{\alpha 3} + i_{\alpha 4} \right], \quad (67)$$

$$\left. \begin{aligned} i_{\alpha 1} &= U_1(\xi_1) \varphi_\alpha(\xi_1) \psi'_\alpha(x_1); & i_{\alpha 2} &= U_1(x_1) \varphi'(\xi_1) \psi_\alpha(x_1); \\ i_{\alpha 3} &= U_1(x_1) \varphi_\alpha(x_1) \psi'_\alpha(\xi_1); & i_{\alpha 4} &= U_1(\xi_1) \varphi'(x_1) \psi_\alpha(\xi_1) \end{aligned} \right\} \quad (68)$$

analog  $I_{\beta_0}$ , folgt aus (65) für die Restglieder  $u_\alpha, u_\beta$

$$D(u_\alpha) = I_{\alpha_0}, \quad D(u_\beta) = I_{\beta_0}. \quad (69)$$

Damit diese Gleichungen nach  $u_\alpha, u_\beta$  auflösbar seien, müssen die Inhomogenitäten zu den Eigenfunktionen nullter Näherung  $\alpha_0, \beta_0$  orthogonal sein, also

$$\int I_{\alpha_0} \cdot \alpha_0 d\tau(\xi_1) d\tau(x_1) = 0, \quad \int I_{\beta_0} \cdot \beta_0 d\tau(\xi_1) d\tau(x_1) = 0, \quad (70)$$

$$\int I_{\alpha_0} \cdot \beta_0 d\tau(\xi_1) d\tau(x_1) = 0, \quad \int I_{\beta_0} \cdot \alpha_0 d\tau(\xi_1) d\tau(x_1) = 0. \quad (71)$$

Der Nachweis dafür wird in § 3 erbracht; ferner werden dort die Korrektionsgrößen  $u_\alpha, u_\beta$  selbst berechnet und als klein erster

<sup>1</sup> In Z. Physik **74**, 503 (1932) § 4 und **89**, 183 (1934) § 2 werden als Näherungen nullter Ordnung die Funktionen  $\alpha, \beta$  benutzt, was zur Folge hat, daß die Korrektionsgrößen  $u_\alpha, u_\beta$  nicht für alle Werte der Variablen klein gegen 1 sind, wenn die Symmetriebedingungen aufrechterhalten bleiben sollen. Der betreffende Ansatz ist infolge davon unbefriedigend. Mit (59) als nullter Näherung wird im folgenden dieser Nachteil vermieden.

<sup>2</sup> Die dazu erforderlichen etwas umständlichen Rechnungen sind mit geringen Abweichungen in Z. Physik **74**, 503 (1932) § 4 und **89**, 183 (1934) § 2 angegeben.

Ordnung nachgewiesen. Damit ist die Existenz der Eigenfunktionen (64) bewiesen.

Der Eigenwert des so gelösten Zweielektronenproblems ist wegen der in (53) bestehenden Austauschentartung zweifach und spaltet sich hauptsächlich infolge der Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen, auf in die beiden sehr benachbarten Niveaus  $M_\alpha$ ,  $M_\beta$  welche in § 3 Ib berechnet werden.

### C. Das $2N$ -Elektronenproblem.

Der Ansatz (18) lautet nunmehr wegen (45), (64) entweder

$$\Theta_\alpha = \alpha_0 \Phi \Psi + \Phi \Psi u_\alpha + \Psi v_\alpha + w_\alpha \quad (72)$$

mit dem Eigenwert

$$M_\alpha^* = L_\alpha^* + K + \Delta M_\alpha^*, \quad \Delta M_\alpha^* = -e^2 \int \sum'_{(k,l)} \left( \frac{1}{\varrho'_{kl}} + \frac{1}{r_{kl}} \right) \chi_\alpha^2 \Psi^2 d\tau,$$

oder

$$\Theta_\beta = \beta_0 \Phi \Psi + \Phi \Psi u_\beta + \Psi v_\beta + w_\beta \quad (73)$$

mit dem Eigenwert

$$M_\beta^* = L_\beta^* + K + \Delta M_\beta^*, \quad \Delta M_\beta^* = -e^2 \int \sum'_{(k,l)} \left( \frac{1}{\varrho'_{kl}} + \frac{1}{r_{kl}} \right) \chi_\beta^2 \Psi^2 d\tau$$

$\sum'$  summiert über  $k = 2, \dots, N$ ,  $l = 1, \dots, N$ ;

$$d\tau = d\tau(\xi_1) \dots d\tau(\xi_N) d\tau(x_1) \dots d\tau(x_N).$$

Es wird später (§ 3 Ic und II) kurz gezeigt, daß auch  $\alpha_0, \beta_0, \varphi_\alpha, \varphi_\beta$  kleinster Ordnung sind. Die Funktionen  $\alpha_0, \beta_0, \Phi, \Psi$  können daher als zulässige Näherungen nullter Ordnung gebraucht werden.

Werden die Elektronen  $(\xi_2) \dots (\xi_N) (x_2) \dots (x_N)$  permutiert, so erhält man aus (72), (73)  $2(2N-2)!$  linear unabhängige Eigenfunktionen. Wird ferner das in  $II_\alpha$  bzw.  $II_\beta$  vertretene Elektronenpaar  $(\xi_1)(x_1)$  durch ein anderes ersetzt, z. B. durch  $(\xi_2)(x_1)$ , so erhält man aus (72), (73) weitere zwei linear unabhängige Eigenfunktionen

$$\text{und} \quad \left. \begin{aligned} &\alpha_0(\xi_2 x_1) \Phi(\xi_1 \xi_3 \dots \xi_N) \Psi(x_2 \dots x_N) + \dots \\ &\beta_0(\xi_2 x_1) \Phi(\xi_1 \xi_3 \dots \xi_N) \Psi(x_2 \dots x_N) + \dots \end{aligned} \right\} \quad (74)$$

Es gibt  $\binom{2N}{2} = \frac{2N(2N-1)}{1 \cdot 2}$  Elektronenpaare. Also sind zu dem Eigenwert  $M^*$ , welcher in  $M_\alpha^*$  und  $M_\beta^*$  aufspaltet,

$$\frac{2N(2N-1)}{1 \cdot 2} \cdot 2 \cdot (2N-2)! = (2N)! \quad (75)$$

linear unabhängige Lösungen gefunden. Da dieser gerade  $(2N)!$ -fach ist, so bilden sie ein vollständiges System. Wir bezeichnen dasselbe in



irgendeiner Reihenfolge mit

$$\begin{aligned} &\text{worin} \quad \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n, \\ &\quad \quad \quad n = (2N)! \end{aligned} \quad (76)$$

Da keines der  $2N$ -Elektronen vor den anderen ausgezeichnet ist, so ist nach bekannten Regeln physikalisch existenzfähig nur diejenige Eigenfunktion, welche gegenüber der Gruppe  $\mathfrak{S}$  von Vertauschungen aller Elektronen antisymmetrisch ist. Sie kann als lineares Aggregat der Eigenfunktionen (76), deren Koeffizienten Spinfunktionen sind, dargestellt werden. Bezeichnen wir sie mit  $\vartheta$ , so ist, wenn  $P$  irgendeine Permutation der Gruppe  $\mathfrak{S}$  bedeutet,

$$P\vartheta = \epsilon_P \vartheta, \quad \text{wo} \quad \epsilon_P = \begin{cases} +1 & (\text{wenn } P \text{ gerade}), \\ -1 & (\text{wenn } P \text{ ungerade}). \end{cases} \quad (77)$$

$\vartheta$  ist die oben postulierte „wahre Wellenfunktion“.

Die Temperaturbewegung der Gitteratome bewirkt eine Störung, infolge deren die Auswahlregel durchbrochen wird derart, daß die antisymmetrische und symmetrische Lösung miteinander kombinieren können. Da letztere natürlich ebenfalls als lineares Aggregat der Eigenfunktionen (76) ausgedrückt werden kann, so kann man die Anfangsbedingungen so einrichten, daß nur die beiden Eigenfunktionen (72), (73) angeregt erscheinen. An ihnen ist der Quantenmechanismus des Stromtransports im supraleitenden Zustand leichter zu studieren<sup>1</sup>.

Diese Wellenfunktionen können unter der Wirkung der Deformationen des Ionengitters in gewissen Stadien als Einfang- und Wiederfreigabeprozesse aufgefaßt werden<sup>2</sup>, womit derselbe Sachverhalt ausgedrückt wird, gemäß welchem nach HEISENBERG<sup>3</sup> die Zusammenstöße mit dem Ionengitter gelegentlich Elektronen aus der geordneten Phase entfernen, aber wieder andere in diese Phase hineinbringen (große  $\alpha$ -Werte). Die genauere Analyse ergibt ferner, daß bei diesen Prozessen kein Impuls von den Supraleitungselektronen an das Ionengitter abgegeben wird, womit der widerstandslose Stromtransport bei der absoluten Temperatur  $T \neq 0$  wellenmechanisch erklärt ist.

### § 3. Ergänzungen zu den angewandten Störungsverfahren.

(Die höheren Näherungen.)

In § 2 wird das  $2N$ -Elektronenproblem durch ein Störungsverfahren gelöst. Um die Berechtigung desselben streng nachzuweisen, ist nun

<sup>1</sup> Diese Aufgabe ist bereits früher in Angriff genommen worden [Z. Physik **74**, 503 (1932) § 8].

<sup>2</sup> SCHACHENMEIER: Z. Physik **74**, 503 (1932) § 7; **90**, 687, 688 (1934).

<sup>3</sup> HEISENBERG: Z. Naturforschg. **2a**, 196 (1947).

noch zu zeigen, daß die zur Näherung nullter Ordnung hinzutretenden Restglieder existieren, daß sie (im Vergleich zu dieser) klein sind, und daß die unendlichen Reihen, in welche sie entwickelt werden können, konvergieren. Im folgenden wird dieser Existenzbeweis in den Grundzügen geführt<sup>4</sup>. Im Zusammenhang mit demselben ergeben sich auch die Eigenwertstörungen und damit die Energie des 2N-Elektronenproblems, aus welcher Rückschlüsse auf das „Beisammenbleiben“ der die Lösung aufbauenden Wellengruppen gezogen werden können.

### I. Die Restglieder des Zweielektronenproblems.

a) Die Existenzbedingungen. Nach § 2 sind die Bedingungen (70), (71) notwendig und zusammen mit (55) hinreichend für die Existenz der Restglieder  $u_\alpha$ ,  $u_\beta$ . (70) schreiben sich

$$\left. \begin{aligned} E_\alpha + F'_\alpha - M_\alpha + P - e^2 \int \frac{x_0^2}{\varrho_{11}} d\tau(\xi_1) \cdot d\tau(x_1) + \sum_{(p,q)} T_{p,q}^{\alpha\alpha} = 0 \\ (p, q = 1, \dots, 4), \end{aligned} \right\} \quad (78)$$

$$\left. \begin{aligned} E_\beta + F'_\beta - M_\beta + P - e^2 \int \frac{\beta_0^2}{\varrho_{11}} d\tau(\xi_1) \cdot d\tau(x_1) + \sum_{(p,q)} T_{p,q}^{\beta\beta} = 0, \\ (p, q = 1, \dots, 4), \end{aligned} \right\} \quad (79)$$

worin gesetzt ist

$$T_{p,q}^{(\alpha\alpha)} = \int i_{\alpha p} x_{0q} d\tau(\xi_1) d\tau(x_1), \quad T_{p,q}^{(\beta\beta)} = \int i_{\beta p} \beta_{0q} d\tau(\xi_1) d\tau(x_1), \quad (80)$$

und (71)

$$\sum_{(p,q)} T_{p,q}^{(\alpha\beta)} = 0, \quad \sum_{(p,q)} T_{p,q}^{(\beta\alpha)} = 0 \quad (p, q = 1, \dots, 4) \quad (81)$$

mit

$$T_{p,q}^{(\alpha\beta)} = \int i_{\alpha p} \beta_{0q} d\tau(\xi_1) d\tau(x_1), \quad T_{p,q}^{(\beta\alpha)} = \int i_{\beta p} x_{0q} d\tau(\xi_1) d\tau(x_1), \quad (82)$$

Man findet nun mit Hilfe von (35), daß die absoluten Beträge von

$$T_{p,q}^{(\alpha\alpha)} \quad \text{für} \quad (p, q) = (1,2) (1,4) (2,1) (2,4) (3,4) (4,1) (4,2) (4,3) \quad (83)$$

kleine Größen sind.

Zum Beispiel ist

$$T_{12}^{(\alpha\alpha)} = \int U_1(\xi_1) \varphi_\alpha(\xi_1) \varphi'_\alpha(\xi_1) d\tau(\xi_1) \int \psi'_\alpha(x_1) \psi_\alpha(x_1) d\tau(x_1). \quad (84)$$

Die in dem inneren Integral auftretenden Funktionen  $\psi'_\alpha(x_1)$  bzw.  $\psi_\alpha(x_1)$  sind gegeben durch (39) bzw. (27), wobei

$$l_l \neq l' \quad \text{und} \quad l_l \neq \bar{l}.$$

<sup>4</sup> Zahlreiche Einzelheiten desselben können leider aus Raumangel nicht mitgeteilt werden.

Daher ist dieses Integral und damit (84) sehr klein. Führt man ferner in die Integrale

$$T_{p,q}^{(\alpha\alpha)}; \quad (p, q) = (1,3) \ (2,3) \ (3,1) \ (3,2) \quad (85)$$

vermittels (32) Polarkoordinaten  $s, \gamma, \omega$  ein und beachtet, daß

$$\left. \begin{aligned} \psi_x(\omega + \pi) &= \psi_x(\omega); & \psi'_x(\omega + \pi) &= \psi'_x(\omega) \\ \psi_\beta(\omega + \pi) &= \psi_\beta(\omega); & \psi'_\beta(\omega + \pi) &= -\psi'_\beta(\omega) \\ U\left(\omega + \frac{\pi}{2}\right) &= U(\omega), \end{aligned} \right\} \quad (86)$$

so ergeben sich die absoluten Beträge auch dieser Größen (85) als klein. Zum Beispiel ist

$$T_{13}^{(33)} = \int U_1(\xi_1) \varphi_x(\xi_1) \psi'_x(\xi_1) d\tau(\xi_1) \int \psi'_x(x_1) \varphi_x(x_1) d\tau(x_1). \quad (87)$$

Wird das innere Integral auf Polarkoordinaten  $s, \gamma, \omega$  transformiert, so gilt für den Integranden bei kleinem  $s$  und beliebigem  $\gamma$ , wenn z. B. in (31)  $n'$  eine ungerade Zahl ist,

$$\psi'_x(\omega + \pi) \varphi_x(\omega + \pi) = -\psi'_x(\omega) \varphi_x(\omega);$$

bei großem  $s$  ist derselbe eine sehr schnell oszillierende Funktion. Daher ist das Integral, und damit auch (87), sehr klein.

Die Kleinheit der absoluten Beträge von

$$T_{pp}^{(\alpha\alpha)} \quad (p = 1, \dots, 4) \quad (88)$$

kann auf folgendem Wege nachgewiesen werden. Es ist

$$T_{11}^{(\alpha\alpha)} = \int U_1(\xi_1) \varphi_x^2(\xi_1) d\tau(\xi_1) \int \psi'^2(x_1) d\tau(x_1) \quad (89)$$

also, da  $\varphi_x, \psi'_x$  normiert sind,

$$T_{11}^{(\alpha\alpha)} \leq \int U_1(\xi_1) d\tau(\xi_1) = \int d\vartheta \int d\omega \int U_1(s) \cdot s^2 ds. \quad (90)$$

Beachtet man, daß in der Umgebung eines beliebigen Gitterpunktes gesetzt werden kann<sup>1</sup>

$$U_1(s) = -\frac{2e^2}{s} \exp\left(-\frac{s}{Q}\right), \quad (91)$$

dann wird

$$T_{11}^{(\alpha\alpha)} \leq \frac{4\pi^2 e^2}{6} Q^2 N. \quad (92)$$

<sup>1</sup> Vgl. z. B. Z. Physik **74**, 503 (1932) § 2.

Nun ist z. B. beim Blei

$$\left. \begin{aligned} a &= 4,9 \cdot 10^{-8} \text{ cm (Abstand der Würfebenen),} \\ Q &< \frac{a}{2}, \\ N &= a^{-3}, \\ e &= 4,77 \cdot 10^{-10}; \end{aligned} \right\} \quad (93)$$

das ergibt

$$|T_{11}^{(\alpha\alpha)}| \leq 7,77 \cdot 10^{-12}.$$

Die gleiche Größenordnung erhält man für (88) auch mit  $p = 2, 3, 4$ .

Die für (83), (85), (88) angegebenen Abschätzungen sind jeweils auch auf  $T_{p,q}^{(\alpha\beta)}$ ,  $T_{p,q}^{(\beta\alpha)}$ ,  $T_{p,q}^{(\beta\beta)}$  ( $p, q = 1, \dots, 4$ ) anwendbar und führen ebenfalls auf kleine Größen.

Es sind also die Absolutbeträge aller Integrale (80), (82) klein, und infolge davon ergeben auch die in (78), (79), (81) stehenden Summen kleine Werte. Nun sind in denselben noch 6 Parameter verfügbar, da durch die BRAGGSchen Bedingungen (35), (36) die Vektoren  $\mathbf{f}$ ,  $\mathbf{f}'$ ,  $\mathbf{n}$  nur bis auf kleine Zusatzvektoren  $\Delta\mathbf{f}$ ,  $\Delta\mathbf{f}'$ ,  $\Delta\mathbf{n}$  festgelegt sind und überdies der Parameter  $\varepsilon$  eine willkürliche kleine Größe ist. Wir können daher die 10 Parameter

$$\Delta f_x, \Delta f_y, \Delta f_z, \Delta f'_x, \Delta f'_y, \Delta f'_z, \Delta n_x, \Delta n_y, \Delta n_z, \varepsilon$$

benutzen, um zugleich mit (35), (36) die Gl. (81) und

$$\sum_{(p,q)} T_{p,q}^{\alpha\alpha} = 0 \quad \sum_{(p,q)} T_{p,q}^{\beta\beta} = 0 \quad (p, q = 1, \dots, 4) \quad (94)$$

deren einzelne Glieder diese Parameter enthalten und selbst bereits dem Betrage nach kleine Größen sind, exakt zu befriedigen<sup>1</sup>. Damit sind die Existenzbedingungen (71) erfüllt und (70) so vereinfacht, daß sie in b) zur Berechnung der Eigenwerte benutzt werden können.

Alsdann sind noch 2 Parameter frei. Man kann also die Gl. (35), (36), (70), (71) auch mit Zuständen, deren Eigenwerte von  $F_+$ ,  $F_-$  verschieden sind (aber immer noch dem entarteten Teil des Streckenspektrums angehören), erfüllen. Die zugehörigen Impulsvektoren zeigen wieder nach Punkten des Impulsraumes außerhalb der Grenzkugel, jedoch nahe ihrer Oberfläche.

<sup>1</sup> (81), (94) enthalten wegen (92) usw. die Größe  $Q$ , welche wegen (91) in Beziehung zum Ionenvolumen steht. Vielleicht ist darin der tiefere Grund für die Erfahrungstatsache zu erblicken, daß die Supraleiter in der Nähe der Minima derjenigen Kurve liegen, welche das Ionen- bzw. Atomvolumen als Funktion der Ordnungszahl darstellt. Vgl. z. B. E. JESI u. K. M. KOCH: Ergebn. exakt. Naturwiss. 21, Fig. 1 und 2.

Versetzt man die Elektronen  $(x_1), (x_2) \dots (x_p)$  in diese Zustände und bezeichnet ihre Impulse mit  $\hbar_1 \dots \hbar_p$  bzw.  $\hbar_1' \dots \hbar_p'$  und die Ausgangslösungen nullter Ordnung mit  $\alpha_0^{(1)} (-\alpha_0), \alpha_0^{(2)}, \dots, \alpha_0^{(p)}$ , so erhält man für das  $2N$ -Elektronenproblem Lösungen der Form

$$\Theta_x = \alpha_0^{(1)}(\xi_1 x_1) \alpha_0^{(2)}(\xi_2 x_2) \dots \alpha_0^{(p)}(\xi_p x_p) \Phi(\xi_{p+1} \dots \xi_N) \Psi(x_{p+1} \dots x_N); \quad (95)$$

entsprechende Form erhält  $\Theta_\beta$ .

Aus diesen gewinnt man die antisymmetrische Lösung auf dem gleichen Wege wie oben.

b) *Die Eigenwerte.* Wegen (94) können aus (78), (79) die Eigenwerte  $M_\alpha, M_\beta$  berechnet werden:

$$M_x = E' + F_x + P = e^2 \int_{\varrho_{11}}^{\alpha_0^2} d\tau(\xi_1) d\tau(x_1) = E' + F_x + P = M_x, \quad (96)$$

$$M_\beta = E' + F_\beta + P = e^2 \int_{\varrho_{11}}^{\beta_0^2} d\tau(\xi_1) d\tau(x_1) = E' + F_\beta + P = M_\beta. \quad (97)$$

Die durch  $\Pi_x, \Pi_\beta$  dargestellten Elektronenzustände liegen also energetisch tiefer als diejenigen, welche sich ohne COULOMBSche Wechselwirkung einstellen würden.

Es kann ferner gezeigt werden, daß der Energiegewinn im antisymmetrischen Zustand  $\Pi_\beta$  erheblich größer ist als im symmetrischen  $\Pi_\alpha$ . Das trifft dann auch bei der wahren Wellenfunktion  $\vartheta$  der Gesamtheit der Elektronen, verglichen mit allen anderen Eigenfunktionen, zu.

Daß  $\Pi_x, \Pi_\beta$ , insbesondere auch gegenüber den von der Temperaturbewegung des Kristallgitters herrührenden Störungen stabil sind, ist bereits früher auf anderem Wege nachgewiesen worden<sup>1</sup>.

Die in den Zustand  $\Pi_\beta$  versetzten Elektronen können also nicht mehr „von selbst“, d. h. nicht ohne Energiezufuhr, in den ungeordneten Zustand der FERMISchen Verteilung, wie er im nichtsupraleitenden Zustand herrscht, zurückkehren.

Die erhaltenen Ergebnisse besagen, daß die COULOMBSche Wechselwirkung im Impulsraum einen Ordnungszustand hervorruft<sup>2</sup>. Zu demselben gehört wegen (97) die potentielle „innere Ordnungsenergie“.

$$\Delta M_\beta = e^2 \int_{\varrho_{11}}^{\beta_0^2} d\tau(\xi_1) d\tau(x_1), \quad \text{bzw.} \quad p \cdot \Delta M_\beta, \quad (98)$$

deren Existenz experimentell sichergestellt sein dürfte durch die Versuche, bei welchen magnetische bzw. Dauerstromenergie reversibel umgewandelt wird in die Form innerer, potentieller Energie des Leiters<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> SCHACHENMEIER: Z. Physik **74**, 503, 1932 § 7; **89**, 183 (1934) § 1 u. S. 199, Anm. 1.

<sup>2</sup> Das gleiche Ergebnis erhält HEISENBERG auf anderem Wege.

<sup>3</sup> GRASSMANN, P., u. H. EICKE: Phys. Z. **38**, 429 (1937). — KEESOM, W. H., u. P. H. VAN LAER: Physica, Haag **5**, 193 (1938). — JUSTI, E., u. K. M. KOCH: Ergebn. exakt. Naturwiss. **21** (1949), Abschn. I C und III C; weitere Literatur siehe dort.



Die vorstehenden Überlegungen eröffnen einen Weg, diese Versuche wellenmechanisch zu deuten und die dabei mitspielenden Größen zu berechnen. Zum Beispiel könnte die Anzahl  $p$  der jeweils beteiligten Supraleitungselektronen bestimmt werden.

Es bleiben nun noch die Bedingungen (55) zu untersuchen, welche nach § 2 B ebenfalls notwendig für die Existenz der Lösungen  $\Pi_\alpha$ ,  $\Pi_\beta$  sind.

Wir wählen  $F'_\alpha$  und  $F'_\beta$  im besetzten Teil des Energiebandes, und zwar so, daß  $F'_\alpha = F'_\beta$ , dann ist (vgl. Fig. 4)

$$F'_\alpha - F_\alpha > 0, \quad F'_\beta - F_\beta > 0. \quad (99)$$

Ferner ist nach (34)

$$E_\alpha = P + c\mu_\alpha^2, \quad E_\beta = P + c\mu_\beta^2, \quad (100)$$

also schreiben sich (55)

$$-P + E' = c\mu_\alpha^2 + F'_\alpha - F_\alpha > 0, \quad -P + E' = c\mu_\beta^2 + F'_\beta - F_\beta > 0. \quad (101)$$

Wir setzen voraus, daß das Gitter aus wasserstoffähnlichen Atomen besteht und  $E' < 0$ .  $-P$  ist stets positiv. Wenn

$$-P + E' > 0, \quad (102)$$

so können  $\mu_\alpha$  und  $\mu_\beta$  so gewählt werden, daß (101) erfüllt sind.

Das Serienelektron des Atomions muß also entweder bereits im Grundzustand genügend locker gebunden sein, oder es muß sich in einem angeregten (metastabilen) Zustand befinden, dessen Energieterm so hoch liegt, daß (102) bestehen kann. Wenn bei einem Metall (102) nicht erfüllt werden kann, so kann dasselbe nach der hier vorgetragenen Theorie nicht supraleitend werden. Bei Elementen höherer Ordnungszahl sind im allgemeinen im angeregten Zustand gleichzeitig mehrere Elektronen angehoben, wodurch die Betrachtungen etwas modifiziert werden.

c) *Abschätzung der Größenordnung.* Wir entwickeln nunmehr die Restglieder  $u_\alpha$ ,  $u_\beta$  in unendliche Reihen und zeigen von diesen, daß ihre Grenzwerte kleine Größen sind. Dazu dient der Ansatz

$$u_\alpha = u_1 + u_2 + \dots, \quad (103)$$

welcher (69) formal erfüllt, wenn seine Glieder folgenden Gleichungen genügen:

$$(A_{\xi_1} + A_{x_1}) u_1 = I_{\alpha_0}, \quad (104)$$

$$(A_{\xi_1} + A_{x_1}) u_2 = F(\xi_1 x_1) \cdot u_1, \quad (105)$$

$$(A_{\xi_1} + A_{x_1}) u_3 = F(\xi_1 x_1) \cdot u_2 \quad (106)$$

mit der Abkürzung

$$F(\xi_1 x_1) = \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left[ U(\xi_1) + U(x_1) - \frac{e^2}{g_{11}} - (E' + F_\alpha + P) \right]. \quad (107)$$

Um  $u_1, u_2, \dots$  berechnen zu können, übertragen wir bekannte Sätze der Potentialtheorie auf den sechsdimensionalen Raum der Variablen  $\xi_1, \eta_1, \zeta_1, x_1, y_1, z_1$  und erhalten

$$u_1 = \frac{1}{\pi^3} \int \frac{I_{\alpha_0}(\mathbf{r}'_1) V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1|^4} d\tau(\xi'_1) d\tau(x'_1), \quad (108)$$

$$u_2 = \frac{1}{\pi^3} \int \frac{F(\mathbf{r}'_1) u_1(\mathbf{r}'_1) V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1|^4} d\tau(\xi'_1) d\tau(x'_1), \quad (109)$$

darin bedeuten  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1$  die Vektoren

$$\mathbf{r}_1 = (\xi_1 \eta_1 \zeta_1 x_1 y_1 z_1), \quad \mathbf{r}'_1 = (\xi'_1 \eta'_1 \zeta'_1 x'_1 y'_1 z'_1); \quad (110)$$

$V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1)$  ist<sup>1</sup> eine lineare Funktion von  $(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1)$ .

Bei der Ausführung der Integrale (108), (109), ... beachten wir zunächst, daß die potentielle Energie  $U_1$  in den Gitterpunkten unendlich wird. Werden zur Abkürzung folgende Vektoren eingeführt

$$\mathbf{r}'_1(\xi) = (\xi'_1 \eta'_1 \zeta'_1 0 0 0), \quad \mathbf{r}'_1(x) = (0 0 0 x'_1 y'_1 z'_1), \quad (111)$$

$$\left. \begin{aligned} m &= (m_\xi m_\eta m_\zeta m_x m_y m_z) = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ m(\xi) &= (m_\xi m_\eta m_\zeta 0 0 0) \\ m(x) &= (0 0 0 m_x m_y m_z), \end{aligned} \right\} \quad (112)$$

so weist also die Funktion  $I_{\alpha_0}(\mathbf{r}'_1)$  Unendlichkeitsstellen auf bei

$$\mathbf{r}'_1(\xi) = m(\xi) \cdot a, \quad (113)$$

$$\mathbf{r}'_1(x) = m(x) \cdot a. \quad (114)$$

Ferner wird  $I_{\alpha_0}(\mathbf{r}'_1)$  unendlich da, wo das Wechselwirkungsglied unendlich wird, also bei

$$(\xi'_1 - x'_1)^2 + (\eta'_1 - y'_1)^2 + (\zeta'_1 - z'_1)^2 = 0$$

oder bei

$$\xi'_1 = x'_1, \quad \eta'_1 = y'_1, \quad \zeta'_1 = z'_1.$$

Führt man die Vektoren ein

$$\mathbf{r}''_1(\xi) = (\xi'_1 \eta'_1 \zeta'_1 \xi'_1 \eta'_1 \zeta'_1); \quad \mathbf{r}''_1(x) = (x'_1 y'_1 z'_1 x'_1 y'_1 z'_1), \quad (115)$$

so liegen diese Unendlichkeitsstellen bei

$$\mathbf{r}''_1(\xi) = \mathbf{r}''_1(x). \quad (116)$$

<sup>1</sup> Siehe auch S. 24, Anm 1.

(113), (114), (116) bezeichnen jeweils dreidimensionale Gebiete im sechsdimensionalen Raum. In denselben wird  $I_{\alpha}(\mathbf{r}_1)$  unendlich wie  $\lim_{R \rightarrow 0} R^{-1}$ , wenn jeweils

$$R = |\mathbf{r}_1'(\xi) - \mathbf{m}(\xi) \cdot \mathbf{a}| = \left\{ (\xi_1' - m_1 \cdot a)^2 + (\eta_1' - m_2 \cdot a)^2 + (\zeta_1' - m_3 \cdot a)^2 \right\}^{1/2} \quad (117)$$

in der Umgebung von (113),

$$R = |\mathbf{r}_1'(\chi) - \mathbf{m}(\chi) \cdot \mathbf{a}| = \left\{ (\chi_1' - m_1 \cdot a)^2 + (\eta_1' - m_2 \cdot a)^2 + (\zeta_1' - m_3 \cdot a)^2 \right\}^{1/2} \quad (118)$$

in der Umgebung von (114),

$$R = \frac{1}{2} |\mathbf{r}_1''(\xi) - \mathbf{r}_1''(\chi)| \equiv \left\{ (\xi_1'' - \chi_1'')^2 + (\eta_1'' - \eta_1')^2 + (\zeta_1'' - \zeta_1')^2 \right\}^{1/2} \quad (119)$$

in der Umgebung von (116).

Die Lösungen (108), (109) usw. sind durch Anwendung des GRIESENschen Satzes gewonnen, indem zunächst die Unendlichkeitsgebiete durch enge vierdimensionale „Röhren“  $R = \varepsilon$  von der Integration ausgeschlossen werden und dann zur Grenze  $\varepsilon = 0$  übergegangen wird.

Wir führen nun verallgemeinerte Polarkoordinaten  $R, \vartheta^{(1)}, \dots, \vartheta^{(5)}$  ein, von welchen  $R$  durch (117) bzw. (118) bzw. (119) gegeben ist und die übrigen verallgemeinerte Winkel oder Bogenlängen bedeuten. Mit diesen erhält das „Volumen“-element  $d\tau(\xi_1') d\tau(\chi_1')$  die Gestalt

$$\Delta \cdot R^5 dR d\vartheta^{(1)} \dots d\vartheta^{(5)}, \quad (120)$$

worin  $\Delta$  die Funktionaldeterminante der betreffenden Koordinatentransformation bedeutet.

Läßt man nun  $\varepsilon = 0$  werden und zwar so, daß dabei gleichzeitig auch der Abstand

$$|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1'| = R, \quad (121)$$

was dem Fall stärksten Unendlichwerdens entspricht, so streben die Integrale (108), (109) usw. endlichen Grenzwerten zu, solange die Unendlichkeitsstellen von der Ordnung  $\leq 2$  sind. Dies ist aber nach dem oben zu (117), (118), (119) Gesagten stets der Fall.

Um die Größenordnung von (108) abzuschätzen, schließen wir wieder, wie oben, die Unendlichkeitsstellen durch enge Röhren von der Integration aus. Entnimmt man  $I_{\alpha}$  aus (67), so erhält man 5 Summanden, von denen z. B. der zweite lautet:

$$\left. \begin{aligned} & 8\pi^2 m \int \frac{i_{\alpha 1} V}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1'|^4} d\tau(\xi_1') d\tau(\chi_1') \\ & - 8\pi^2 m \int \frac{V_1(\xi_1) q_2(\xi_1) V_3(\chi_1) i_{\alpha 1}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1'|^4} |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1| d\tau(\xi_1') d\tau(\chi_1'). \end{aligned} \right\} \quad (122)$$

Der Integrand desselben oszilliert wegen des Faktors  $V_3(\chi_1)$  sehr schnell mit variablem  $\chi_1'$  und ergibt nach bekannten Sätzen über oszillierende

Funktionen bei der Integration einen sehr kleinen Wert. Ebenso verhalten sich die anderen Summanden.

Eine andere Abschätzung ist auf folgendem Weg möglich: Wegen (91) ist der Integrand für  $R \gg Q$ , wenn  $R$  durch (117) gegeben ist, sehr klein. Innerhalb des Gebietes  $R \leq Q$  führen wir mittels (32) Polarkoordinaten  $s', \vartheta', \omega'$  ein. Halten wir  $s', \vartheta'$  sowie  $\xi_1, \eta_1, \zeta_1, x_1, y_1, z_1, x'_1, y'_1, z'_1$  konstant, so ist der Abstand  $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1|$  unabhängig von  $\omega'$ , und wegen (31) läßt sich (122) in die Form bringen

$$\int H(s' \vartheta' x'_1 y'_1 z'_1) ds' d\vartheta' dx'_1 dy'_1 dz'_1 \int_0^{2\pi} e^{in'\omega'} d\omega'. \quad (123)$$

Da  $n'$  eine ganze Zahl  $\neq 0$  ist, so ist dieser Ausdruck gleich null. Es leisten also zu (122) nur die Integrationselemente außerhalb des angegebenen Gebietes, welche nach dem Gesagten sehr klein sind, einen Beitrag. Daraus folgt, daß auch (122) selbst sehr klein ist.

Diese Überlegungen können auch auf die anderen Summanden von (108) angewendet werden. Damit ergibt sich das gesamte Integral sehr klein.

Außerdem findet man, daß  $u_1$  sehr schnell mit variablem  $\mathbf{r}_1$  oszilliert. Denn der Integrand von (108) durchläuft immer wieder nahezu denselben Wertevorrat, wenn im Nenner  $\mathbf{r}_1$  durch  $\mathbf{r}_1 + m\mathbf{a}$  ersetzt wird (solange dabei nicht die Randbezirke erreicht werden).

Für das Integral (109) ergibt der erste Mittelwertssatz der Integralrechnung:

$$u_2 = \frac{\bar{u}_1}{\pi^3} \int \frac{F(\mathbf{r}'_1) V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1|^4} d\tau(\xi'_1) d\tau(x'_1). \quad (124)$$

Darin bedeutet  $\bar{u}_1$  den Wert der Funktion (108) in einem Punkt  $\bar{\mathbf{r}}_1$ , dessen Koordinaten zwischen 0 und 1 liegen.

Der Integrand weist wegen (107) die Unendlichkeitsstellen (113), (114), (116) auf, und mit Hilfe des gleichen Grenzübergangs wie oben kann man zeigen, daß das Integral überall endlich bleibt.

Beachtet man ferner neben (93), daß  $M_x, P$  von der Größenordnung  $10^{-12}$  (cgs) sind, und

$$\bar{u}_1 \ll |u_1|_{\max},$$

so erhält man aus (124)

$$u_2 \leq |u_1|_{\max} \cdot a_0 \quad (125)$$

mit

$$a_0 < 1. \quad (126)$$

Auf dieselbe Weise wird

$$\left. \begin{aligned} |u_3| &\leq |u_2|_{\max} \cdot a_0 \leq |u_1|_{\max} \cdot a_0^2 \\ &\vdots \end{aligned} \right\} \quad (127)$$



Für (103) erhält man so die Majorante

$$|u_\alpha| \leq |u_1| + |u_2| + \cdots \leq |u_1|_{\max} \cdot (1 + a_0 + a_0^2 + \cdots), \quad (128)$$

welche wegen (126) konvergiert und wegen des oben zu  $u_1$  gewonnenen Ergebnisses sehr klein ist.

Das gleiche läßt sich mit den gleichen Überlegungen auch für das Korrektionsglied  $u_\beta$  beweisen.

## II. Die Restglieder des $2N$ -Elektronenproblems.

Die Korrektionsgröße  $v_\alpha$  wird in eine Reihe entwickelt

$$v_\alpha = v_1 + v_2 + \cdots, \quad (129)$$

wobei die Glieder sich aus den inhomogenen Differentialgleichungen bestimmen

$$\left. \begin{aligned} & \sum_{(k)} (\Delta_{\xi_k} + \Delta_{x_1}) v_1 - \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left\{ -\frac{e^2}{2} \sum_{(k,l)} \frac{1}{\varrho_{k,l}} - \frac{e^2}{2} \sum_{(l)} \frac{1}{\varrho'_{1,l}} \right\} x_0 \Phi - \epsilon_{10} \cdot x_0 \cdot \Phi \\ & \sum_{(k)} (\Delta_{\xi_k} + \Delta_{x_1}) v_2 \\ & = \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left\{ \sum_{(k)} U(\xi_k) + U(x_1) - \frac{e^2}{2} \sum_{(k,l)} \frac{1}{\varrho_{k,l}} - \frac{e^2}{2} \sum_{(l)} \frac{1}{\varrho'_{1,l}} - L_x^* \right\} v_1 = G v_1, \\ & \dots \dots \dots \end{aligned} \right\} \quad (130)$$

$\sum_{(k)}, \sum_{(l)}, \sum_{(k,l)}$  summieren über  $k, l = 1, \dots, N$ ;  $\sum'_{(l)}$  über  $l = 2, \dots, N$ .

Indem wir anstatt wie oben im sechsdimensionalen Raum im  $3(N+1)$ -dimensionalen Raum operieren, erhalten wir

$$\left. \begin{aligned} v_1 &= \kappa \int \frac{G_0 \cdot \alpha_0 \cdot \Phi \cdot V(\mathfrak{R} - \mathfrak{R}')}{\mathfrak{R} - \mathfrak{R}'^{3N+1}} d\tau', \\ v_2 &= \kappa \int \frac{G \cdot v_1 \cdot V(\mathfrak{R} - \mathfrak{R}')}{\mathfrak{R} - \mathfrak{R}'^{3N+1}} d\tau', \\ & \dots \dots \dots \end{aligned} \right\} \quad (131)$$

Hierin bedeuten  $\mathfrak{R}, \mathfrak{R}'$  die Vektoren mit den Komponenten  $\xi_1, \eta_1, \zeta_1, \dots, \xi_N, \eta_N, \zeta_N, \alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \dots, \alpha_N, \beta_N, \gamma_N$  bzw.  $\xi_1, \eta_1, \zeta_1, \dots, \xi_N, \eta_N, \zeta_N, \alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \dots, \alpha_N, \beta_N, \gamma_N$ .  $d\tau'$  ist in (52) angegeben.  $V(\mathfrak{R} - \mathfrak{R}')$  ist eine lineare Funktion von  $(\mathfrak{R} - \mathfrak{R}')$ ,  $\kappa$  eine Konstante<sup>1</sup>.

Die Unendlichkeitsstellen der Integranden erledigen sich in der gleichen Weise wie oben, da sie von der Ordnung  $3N+1$  bzw.  $3N+2$

<sup>1</sup>  $V$  und  $\kappa$  sind in Z. Physik **74**, 524 (1932) erklärt.

sind, die Zahl der Variablen aber  $3N + 3$  ist. Ferner enthält der Integrand von  $v_1$  schnell oszillierende Faktoren, welche das Integral sehr klein machen.

Die Konvergenz der Reihe (129) ergibt sich ebenso wie für (103). Analog sind die Größen  $v_\beta$ ,  $w_\alpha$ ,  $w_\beta$  zu behandeln.

#### § 4. Rückblick und Ausblick.

Die aufgestellte Wellenfunktion kann als Grundlage für eine atomistische Erklärung des Phänomens der Supraleitung dienen. Einige empirisch bekannte Erscheinungen an Supraleitern sind mit ihrer Hilfe bereits versuchsweise behandelt. Sie betreffen unter anderen den widerstandslosen Stromtransport<sup>1</sup> bei der absoluten Temperatur  $T \neq 0$ , die Existenz und Berechnung der Sprungtemperatur<sup>2</sup>, die Stellung der Supraleiter im periodischen System und in der Kurve des Atomvolumens<sup>3</sup>, den Ordnungszustand im Phasenraum und die zugehörige Ordnungsenergie<sup>4</sup>, die Unveränderlichkeit der Wellenfunktion beim Einschalten eines schwachen Magnetfeldes<sup>5</sup>.

Das letztgenannte Ergebnis liefert eine Abhängigkeit des Supraströms vom Magnetfeld, welche in die von der LONDON-LAUESchen Theorie<sup>6</sup> geforderte Form gebracht werden kann. Damit wird es voraussichtlich möglich sein, die darin auftretende Konstante  $\lambda$  wellenmechanisch zu deuten und damit den Übergang von der atomistischen zur phänomenologischen Theorie herzustellen.

Abschließend kann festgestellt werden, daß zwischen der HEISENBERGschen und meiner Theorie in gewissen Zügen Übereinstimmung besteht<sup>7</sup>. Einen wesentlichen Unterschied<sup>8</sup> erblickt HEISENBERG (laut

<sup>1</sup> SCHACHENMEIER: Z. Physik **74**, 503 (1932) §§ 7, 8; die dort verwendete Wellenfunktion ist prinzipiell die gleiche wie hier, es fehlen jedoch noch die Existenzbeweise des vorstehenden § 3, auch ist der Ansatz nullter Ordnung korrekturebedürftig, s. S. 13, Anm. 1.

<sup>2</sup> SCHACHENMEIER: Z. Physik **74**, 503 (1932) § 9.

<sup>3</sup> SCHACHENMEIER: Z. Physik **74**, 503, 505 (1932). — Phys. Z. **36**, 893 (1935) (Diskussionsbemerkung); ferner oben S. 18, Anm. 1.

<sup>4</sup> SCHACHENMEIER: Z. Physik **89**, 207 (1934) Gl. (245); ferner oben S. 19.

<sup>5</sup> SCHACHENMEIER: Z. techn. Physik **15**, 142 (1934).

<sup>6</sup> LAUE, M. v.: Theorie der Supraleitung. Berlin: Springer 1947. Ältere Literatur siehe dort.

<sup>7</sup> Siehe S. 2, 5, 15, 19. Angesichts der Tatsache, daß bisher überhaupt keine Möglichkeit erkennbar war, die zahlreichen in der Literatur vorliegenden Vorschläge zu einer einheitlichen Theorie zusammenzufassen, erscheint mir diese Bemerkung nicht uninteressant.

<sup>8</sup> Eine Verschiedenheit kommt auch S. 5 zum Ausdruck. Dieselbe ist jedoch von untergeordneter Bedeutung, da es möglich sein dürfte, die eine der beiden Wellenfunktionen auf die andere zurückzuführen.

brieflicher Mitteilung) darin, daß nach seiner Auffassung auch die Alkalien supraleitend werden können, was nach der meinen nicht möglich sein sollte, da ihrzufolge zwei oder mehr Außenelektronen für den Eintritt des supraleitenden Zustandes notwendig sind. Diese von mir seinerzeit an Hand des empirischen Tatsachenmaterials aufgestellte Regel hat sich jedoch bis jetzt ausnahmslos an der Erfahrung bestätigt, denn alle gefundenen Supraleiter weisen mindestens 2 Außenelektronen auf. Jede Anwendung der HEISENBERGSchen Theorie auf bekannte Supraleiter unterliegt dieser Regel, und die Erwägung der gegenteiligen Möglichkeit entbehrt der experimentellen Grundlage, so lange nicht Supraleiter in der ersten Spalte des periodischen Systems gefunden sind.

*Berlin, Heinrich-Hertz-Institut für Schwingungsforschung und Technische Universität, Juli 1950.*

## Über die Entstehung eines Auslösebereiches in Zählrohren mit reiner Dampfzufüllung.

Von  
H. NEUERT.

Mit 1 Figur im Text.

(Eingegangen am 26. Oktober 1950.)

In Zählrohren mit reiner Gaszufüllung ist eine Ausbreitung der Entladung im Auslösebereich durch Photonen beobachtet worden. Diese entstammen angeregten Zuständen der Atome oder Moleküle. Sie lösen an der Kathode Elektronen aus, die zu neuen Entladungslawinen Anlaß geben. Die Anregungsstrahlung aus dem Gas ist im allgemeinen auch bei Zufüllung mit Gas plus Dampfzusatz für die Entstehung eines engen Ionenschlauchs verantwortlich, da sie imstande ist, die Moleküle des Dampfzusatzes zu ionisieren. Im Falle des Vorhandenseins von Ionen genügend großer Beweglichkeit kann man auch eine Ausbreitung der Entladung infolge von Stoß positiver Ionen mit neutralen Atomen oder Molekülen erwarten. Im Falle der Zufüllung mit reinen Dämpfen kommen die genannten Ursachen nicht für die Ausbreitung der Entladung in Betracht. Es wird nun gezeigt, daß man wahrscheinlich diese der aus der Rekombination von Elektronen mit positiven Ionen entstehenden kurzwelligen UV-Strahlung zuschreiben kann.

### 1. Auslösebereich bei reinen Damp fzählern.

In einer früheren Untersuchung ist das Verhalten von Zählrohren mit reiner Dampfzufüllung studiert worden [1]. Dabei tritt, wie im Prinzip schon früher bekannt, bei geeigneten Zählrohrdimensionen auch ein Auslösebereich auf. Der Beginn desselben ist zwar in diesen Fällen nicht, wie z. B. bei den Zählern mit Argon + Alkoholfüllung durch Auftreten einer einheitlichen Impulsgröße gekennzeichnet. Vielmehr ist diese zunächst noch recht unterschiedlich. Erst bei etwas höheren Spannungen beobachtet man auch hier eine einigermaßen einheitliche Impulsgröße. Der Beginn des Auslösebereichs konnte aber aus den oszillographischen Aufnahmen der Impulsform insofern einwandfrei festgelegt werden, als dort die Impulse nicht mehr die glatte Form der Proportionalimpulse aufweisen, sondern die typische Form von Impulsen, die durch seitliche Ausbreitung der Entladung entstehen, annehmen (vgl. Abb. 12a und b in [1]). Aus dem Abstand zweier Maxima bei typischen Impulsen, die bei etwas höherer Spannung aufgenommen wurden, konnte man abschätzen, daß die Ausbreitungsgeschwindigkeit etwa dieselbe war, wie sie von ALDER, BALDINGER, HUBER und METZGER [2] beim Argon + Alkoholzähler gefunden worden ist, und zwar speziell im Fall des größten verwendeten Alkoholanteils. Es ist also recht wahrscheinlich, daß es



auch bei den reinen Dampfzählern zur Ausbildung einer echten selbstlöschenden Ionenschlauchentladung kommt. Es soll nun im folgenden die bisher noch nicht erklärte Ursache derselben betrachtet werden.

## 2. Ursache der seitlichen Ausbreitung der Zählrohrenentladung.

a) *Zähler mit Gas - Dampfgemischen.* Bei Zählern mit Gasfüllung + Dampfzusatz kann man den Vorgang der seitlichen Ausbreitung in den meisten Fällen in anschaulicher Weise durch den von HUBER und Mitarbeiter [2], im speziellen Fall des Argon - Alkoholzählers gefundenen Mechanismus erklären. Durch Elektronenstöße entstehen im Verlauf der einzelnen Lawine angeregte Atome (des Argons), die Lichtquanten hoher Energie aussenden. Diese werden in den mehratomigen Dämpfen sehr rasch wieder absorbiert; es entstehen Photoelektronen, die gemäß der mittleren Reichweite der Lichtquanten in meist geringem Abstand von der primären Lawine eine neue Lawine verursachen. Diese Vorgänge spielen sich infolge der geringen Photonenreichweite im Gebiet hoher Feldstärke, also in Drahtnähe ab. Es kommt zur Ausbildung eines engen Entladungsschlauchs um den Zählendraht.

Der genannte Mechanismus funktioniert nun immer mit Sicherheit, wenn die von den angeregten Zuständen des Hauptgases ausgesandten Photonen eine Energie haben, die größer oder gleich ist der Ionisierungsenergie der schweren Dampfmoleküle:

$$h \cdot \nu_{\text{angeregt}} \geq E_{\text{ion, dampf}}.$$

Im Falle des Argon-Alkoholgemisches ist es demnach völlig ausreichend, die Anregungsstrahlung des Argons mit 11,6 eV für die Ausbreitung der Entladung infolge Photoionisation im Alkohol ( $E_{\text{ion}} = 11,3$  eV) verantwortlich zu machen.

b) *Zähler mit reiner Gasfüllung.* Im Falle der Zähler mit reiner Gasfüllung ist ebenfalls eine Ausbreitung durch Photonen beobachtet worden [3]. Es kommt hier aber im allgemeinen nicht zur Ausbildung der engen Ionenschlauche. Die auch hier im Verlauf der einzelnen Lawine entstehenden Photonen werden weniger stark absorbiert. In Gasen wie Ar, Ne, H<sub>2</sub> usw. entstammen die Lichtquanten vorwiegend den angeregten Zuständen der Atome oder Moleküle. Sie besitzen so viel Energie, daß sie praktisch in allen Fällen Photoelektronen aus der Kathode auslösen können. Bei diesen Zählern kann man demnach die Ausbreitung ohne weiteres mit Hilfe der Anregungsstrahlung verstehen. Es ist im Rahmen dieser Betrachtung nicht nötig, weitere Einzelheiten der Photonenentstehung und -absorption zu untersuchen. SVEN WERNER hat kürzlich [4] darauf hingewiesen, daß man die Ausbreitung der Entladung aber auch verstehen kann ohne den Mechanismus der Photonenbildung

und -ausbreitung. Er schreibt die Ausbreitung der Bildung neuer positiver Ionen und Elektronen durch Stoß der positiven Ionen aus der primären Lawine mit den neutralen Atomen oder Molekülen zu. Betrachtet man die z. B. bei KNOLL, OLLENDORFF und ROMPE [5] angegebenen Zahlenwerte für die Ionisierung durch positive Ionen, so erkennt man, daß dieser Mechanismus bei Gasen wie He,  $H_2$  usw. durchaus verständlich ist. Bei schwereren Molekülen ist die Ionisierungszahl für positive Ionen aber erheblich kleiner, z. B. für  $CO_2$  bei  $E/p = 200$  bereits kleiner als 1% des entsprechenden Wertes für Argon und nur  $1/100$  des Wertes bei  $H_2$ . Man kann wohl annehmen, daß bei Zählrohren mit reiner Dampfzufüllung dieser Mechanismus für die Ausbreitung nicht von Bedeutung ist.

Wie neuere massenspektrometrische Untersuchungen an Dämpfen zeigten [6], treten zwar in der Lawine bei den meisten Dämpfen häufig die Ionen des Ausgangsmoleküls gar nicht in Erscheinung. Es entstehen vielmehr, da die Dissoziationsprozesse durch Elektronenstoß die einfache Ionisation durch Elektronenstoß überwiegen, in der Hauptsache ionisierte Dissoziationsbruchstücke, bei denen es sich aber auch noch immer um größere Moleküle handelt. Ionen wie  $H_1^+$  sind sehr selten.

c) *Zähler mit reiner Dampfzufüllung.* Nach den obigen Ausführungen ist in Zählern mit reiner Dampfzufüllung eine Ausbreitung der Entladung infolge Ionenbildung durch Stoß positiver Ionen oder infolge Photoionisierung durch eine Anregungsstrahlung zumindest sehr unwahrscheinlich. Man muß daher nach einer Entstehungsmöglichkeit für Photonen höherer Quantenenergie während der Ausbildung der Einzel-lawine suchen. Da die Ionisierungsenergie für die Dämpfe meist zwischen 10 und 12 eV liegt, kann es sich dabei nur um eine recht kurzwellige UV-Strahlung handeln, die in der Dampfzufüllung sehr schnell quantitativ absorbiert wird. Es wird im folgenden nun vorgeschlagen, die Rekombination von positiven Ionen und Elektronen für das Entstehen der kurzwelligen Photonenstrahlung verantwortlich zu machen. Die Verhältnisse der Ausbreitung der Entladung sind dann kaum von den Verhältnissen im Argon + Alkoholzähler verschieden.

### *3. Bildung einer gasionisierenden Photonenstrahlung aus Rekombinationsprozessen von Elektronen mit positiven Ionen in Zählrohren mit reiner Dampfzufüllung.*

Aus den schon früher mitgeteilten Messungen über das Anwachsen der Impulshöhe von Proportionalimpulsen aus dem Proportionalbereich in den beschränkten Proportionalbereich bis zur Schwelle des Auslösebereichs geht hervor [1], daß der Auslösebereich bei den reinen Dampfzählern erst bei erheblich kräftigeren Proportionalimpulsen als z. B. beim Argon + Alkoholzähler erfolgt. Aus den Messungen kann man abschätzen, daß der Auslösebereich für gleiche Zählrohrdimensionen

beim normalen Argon-Alkoholzähler bei  $10^7$ - bis  $10^8$ facher Verstärkung eines einzelnen primären Elektrons, bei einem Dampfzähler aber erst bei mindestens  $10^9$ facher Verstärkung auftritt. (Bei den in [7] beschriebenen Messungen war für Dämpfe bei einem Impuls mit einer primären Ionisierung von etwa 100 Ionenpaaren z. B. eine Impulsgröße von  $2 \cdot 10^9$  Ionen gefunden worden, was einem Verstärkungsfaktor von  $2 \cdot 10^7$  entspricht. Der erforderliche Verstärkungsfaktor für ein einzelnes primäres Elektron muß zur Erlangung der gleichen Impulsgröße entsprechend höher sein.) Aus den Zählrohrdaten (Durchmesser 20 mm, Draht-

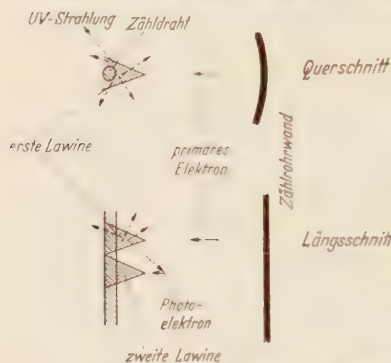


Fig. 1. Ausbreitung der Entladung durch Photonen aus der primären Lawine.

der Lawine, dessen Grundfläche durch die seitliche Ausdehnung gegeben ist (vgl. Fig. 1). Für die seitliche Ausdehnung einer normalen Proportionalimpulslawine nimmt man etwa 0,1 mm an. Sie ist im Falle der hier vorliegenden stärkeren Lawine wohl etwa 0,2 mm. Für die positive Ionendichte bei einem solchen Proportionalimpuls erhält man, wenn man eine Gesamtionenmenge von z. B.  $10^9$  Ionen zugrunde legt, dann näherungsweise

$$N_+ \sim 2 \cdot 10^{14} \text{ Ionen/cm}^3.$$

Es ist aus den Arbeiten von RAUBERK und Mitarbeiter [7] bekannt, daß in Gebieten hoher Raumladungsdichte eine kurzwellige UV-Strahlung entsteht, die wieder imstande ist, im Gas neue Elektronen zu bilden. Die Möglichkeiten der Entstehung derselben sind von Horwood [8] kritisch betrachtet worden, der zum Schluß kommt, daß es wahrscheinlich ist, daß die Rekombination der positiven Ionen mit den Elektronen der Lawine für diese Strahlung verantwortlich ist. Ist die Raumladungsdichte  $N_+$ , der Rekombinationskoeffizient für Rekombination in den Grundzustand  $\alpha_{gr}$  und ist die Zahl der vorhandenen Elektronen  $n_-$ , die mittlere Aufenthaltsdauer eines Elektrons  $dt$ , dann werden insgesamt

$$dn_{ph} = \alpha_{gr} \cdot N_+ \cdot n_- \cdot dt$$

durchmesser 0,1 mm, Spannung am Zähler am Ende des Proportionalbereichs etwa 1400 V) kann man berechnen, daß die Lawine des Proportionalimpulses sich auf einen Bereich von etwa 0,25 mm vom Draht aus in radialer Richtung zur Kathode hin erstreckt. Die schweren Dampfionen können für die Zeit, während der der Proportionalimpuls sich ausbildet, praktisch als ruhend betrachtet werden. Das ionisierte Volumen ist dann schließlich etwas größer als ein Kegel, dessen Höhe durch die radiale Ausdehnung

Rekombinationsphotonen gebildet. Infolge der im Falle der Dampfzähler besonders intensiven Einzellawinen kann man nicht erwarten, daß die entstehenden Elektronen alle genau gleichzeitig am Draht ankommen. Es werden sich vielmehr einige Prozent der Elektronen durch Umwege während ihres Weges von maximal 25 mittleren freien Weglängen verspäten und deswegen schließlich bereits hohe Ionendichten durchlaufen. Es soll demgemäß  $n_{-}$  *größenordnungsmäßig* zu 5% der gesamten Elektronenzahl und die für diese wirksame Ionendichte zu etwa  $N_{+} = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  angenommen werden. Die Aufenthaltsdauer der Elektronen  $dt$  kann man aus den Werten für die Beweglichkeit von Elektronen in Dämpfen, wie sie z. B. von DEN HARTOGS [9] gemessen worden ist, abschätzen. Da die Elektronen im Mittel Wege kleiner als 0,1 mm zurücklegen, ist die Zeit  $dt \leq 10^{-10} \text{ sec}$ , z. B. im Mittel  $5 \cdot 10^{-11} \text{ sec}$  [10]. Für den Rekombinationskoeffizienten in den Grundzustand kann man den von SAYERS [8] und auch neuerdings von BECKER und DIEMINGER [11] gemessenen Wert von  $\alpha_{gr} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{sec}$  verwenden. Mit den genannten Zahlenwerten erhält man dann für  $dn_{ph}$  einen Wert von

$$dn_{ph} \sim 2 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{14} \cdot \frac{1}{2} \cdot 10^8 \cdot 5 \cdot 10^{-11} = 50 \text{ Quanten}.$$

Diese Strahlung wird nun absorbiert mit einem Absorptionsfaktor von mehreren  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Damit ein im Gas entstandenes Elektron eine weitere, von der ersten unabhängige Lawine erzeugen kann, muß es vom Zentrum der ersten mindestens 0,2 mm entfernt entstanden sein (vgl. Fig. 1). Verwendet man den von HUBER und Mitarbeiter [2] gemessenen Absorptionskoeffizienten von Photonen praktisch der gleichen Energie wie im hier vorliegenden Fall von  $640 \text{ cm}^{-1}$ , so sieht man, daß die Zahl der Photonen bis zu diesem Abstand auf etwa die Hälfte abgenommen hat. Da die Quanten nach allen Richtungen hin abgestrahlt werden, muß man in Rechnung setzen, daß nur etwa  $1/3$  aller entstehenden Photonen in solche Richtungen fliegen, daß die von ihnen gebildeten Elektronen unabhängige neue Lawinen erzeugen können. Man muß ferner berücksichtigen, daß nicht jede Absorption eines solchen Quants zur Bildung eines Elektrons führt. Vielmehr kann auch Dissoziation mit Anregung der Dissoziationsprodukte stattfinden. Von der oben abgeschätzten Zahl von 50 Quanten werden bei den geschilderten Grenzbedingungen also gerade eine oder höchstens einige wenige neue Lawinen gebildet. Aus diesen entstehen neue Photonen, es kommt zur Ausbildung der Entladung längs des Zähl drahtes, da die Reichweite der Photonen wie im Falle des Argon + Alkoholzählers gering ist.

Ein Teil der Quanten werden bereits innerhalb des ursprünglichen Lawinenbereichs Photoelektronen auslösen. Diese werden aber nur schwächer verstärkt oder werden nicht als einzelne neue Lawine sichtbar. Sie vergrößern insgesamt aber den ursprünglichen Impuls über die Größe



des reinen Proportionalimpulses hinaus. Dies stimmt durchaus mit dem experimentellen Befund überein, daß der wirkliche Proportionalbereich nicht ganz bis zum Auslösebereich heranreicht, daß in vielen Fällen vielmehr vorher schon die Impulsgröße rascher als der reinen Proportionalverstärkung entsprechend ansteigt.

#### 4. Schlußfolgerung.

Die obigen Rechnungen haben, obwohl es sich dabei nur um eine überschlagsmäßige Abschätzung handelt, gezeigt, daß es hinreichend ist, die Rekombinationsstrahlung für die Ausbreitung der Entladung in Zählern mit reiner Dampffüllung allein verantwortlich zu machen. Die Einsatzspannung für den Auslösebereich ist demnach durch die Spannung am Zählrohr bestimmt, bei der die Lawine eines einzelnen Elektrons gerade so stark geworden ist, daß in ihr so viele Rekombinationsphotonen entstehen, daß mindestens eine von der früheren unabhängige neue Lawine gebildet wird.

Es wird weiterhin ersichtlich, daß man die seitliche Ausbreitung der Entladung im Zählrohr verschiedenen Ursachen zuschreiben muß, je nach der Art des verwendeten Füllgases.

#### Literatur.

- [1] FÜNFER, E., u. H. NEUERT: Z. angew. Phys. **2**, 241 (1950). — [2] ALDER, F., E. BALDINGER, P. HUBER u. F. METZGER: Helv. physica Acta **20**, 73 (1947). — [3] GREINER, E.: Z. Physik **81**, 543 (1933). — JAFFEE, A., J. D. CRAGGS and C. BALAKRISHMAN: Proc. phys. Soc., Lond. **62**, 39 (1949). — [4] WERNER, SVEN: Nature, Lond. **165**, 1018 (1950). — [5] KNOLL, OLLENDORFF u. ROMPE: Gasentladungstabellen, S. 73. Berlin: Springer 1935. — [6] GEERK, J., u. H. NEUERT: Z. Naturforschg. **5a**, 502 (1950). — [7] RAETHER, H.: Z. Physik **117**, 375 (1941). — SCHMIECKER, W.: Z. Physik **116**, 562 (1940). — [8] HOPWOOD, W.: Proc. phys. Soc., Lond. **62**, 657 (1949). — [9] DEN HARTOGS, H., F. A. MULLER u. S. VAN ROODEN: Physica, Haag **15**, 581 (1949). — [10] KORFF, S. A.: Phys. Rev. **72**, 477 (1947). — [11] BECKER, W., u. W. DIEMINGER: Z. Naturforschg. **5a**, 308 (1950).

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut.

## **Abschließende Erklärung zu einer Arbeit von G. Schmitz, „Zur Breite der wandstabilisierten Bogenentladung“ und die daran anschließende Diskussion.**

Von

G. SCHMITZ und O. KOCH.

(Eingegangen am 3. November 1950.)

In der obengenannten Arbeit<sup>1</sup> wird versucht, mit den von J. KERN und P. SCHULZ gemessenen Halbwertsbreiten der Strahlungsdichteverteilung eines Quecksilberbrenners von 40 mm Elektrodenabstand und 10 mm Rohrdurchmesser<sup>2</sup> die für wandstabilisierte Entladungen aufgestellte qualitative Theorie des Quecksilberhochdruckbogens<sup>3, 4</sup> (W. WEIZEL, G. SCHMITZ) einer quantitativen Nachprüfung zugänglich zu machen. Dabei wird im Ansatz der ELENBAAS-HELLERSchen Differentialgleichung, aus deren Integration<sup>5</sup> die theoretischen Bogeneigenschaften abgeleitet werden können, zunächst auf die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Wärmeleitvermögens verzichtet. — Zu diesem Eichversuch wurde, ohne Einigung zu erlangen, in einer Bemerkung (O. KOCH) und Erwiderung (G. SCHMITZ) kürzlich ausführlich Stellung genommen<sup>6, 7</sup>. Nach einer mündlichen Aussprache stimmen wir jetzt darin überein, daß die zum Vergleich herangezogene Entladung wegen der Rohrabmessungen nicht mehr rein wandstabilisiert ist, wie es die Theorie verlangt, und wegen Wechselstrombetriebs Vorsicht geboten scheint. Damit erübrigt sich die Weiterführung der Diskussion.

Die unter Vernachlässigung<sup>5</sup> und Berücksichtigung<sup>8</sup> der Temperaturabhängigkeit des Wärmeleitvermögens integrierte ELENBAAS-HELLERSche Differentialgleichung führt zu qualitativ ähnlichen Gesetzmäßigkeiten<sup>3, 4, 9</sup> in der theoretischen Behandlung des wandstabilisierten Quecksilberhochdruckbogens. Für die quantitative Berechnung von Bogeneigenschaften wie unter anderen des Einflusses der Wandkühlung bietet jedoch die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Wärmeleitvermögens wesentliche Vorteile.

Aachen, Darmstadt, Physikalische Institute der Technischen Hochschulen.

<sup>1</sup> SCHMITZ, G.: Z. Physik **127**, 209 (1950). — <sup>2</sup> KERN, J., u. P. SCHULZ: Z. Physik **111**, 454 (1939). — <sup>3</sup> WEIZEL, W., u. G. SCHMITZ: Phys. Z. **44**, 383 (1943). — <sup>4</sup> SCHMITZ, G.: Phys. Z. **45**, 65 (1944). — <sup>5</sup> SCHMITZ, G.: Phys. Z. **44**, 129 (1943). — <sup>6</sup> KOCH, O.: Z. Physik **128**, 180 (1950). — <sup>7</sup> SCHMITZ, G.: Z. Physik **128**, 183 (1950). — <sup>8</sup> KOCH, O., K. J. LESEMANN u. A. WALTHER: Z. Physik **127**, 153 (1949). — <sup>9</sup> KOCH, O.: Z. Physik **127**, 455 (1950).

## Untersuchungen mit dem Geiger-Spitzenzähler an bestrahlten Kristallen.

Von

J. KRAMER.

Mit 11 Figuren im Text.

(Eingegangen am 1. November 1950.)

Viele frisch zerkleinerte Kristalle zeigen eine Aktivität, die den GEIGER-Spitzenzähler zum Ansprechen bringt. Es wird gezeigt, daß bei bestimmten Kristallen auch eine Bestrahlung mit Röntgenstrahlen, mit ultravioletttem Licht, bei frisch zerkleinertem Flußspat sogar mit sichtbarem und ultrarotem Licht eine solche Aktivität hervorruft, die nach der Bestrahlung schnell abklingt. Während bei der Fluoreszenz die eingestrahlte Energie zum Teil wieder in Form von Licht abgestrahlt wird, kommt es hier zu einer Emission, die den Spitzenzähler zum Ansprechen bringt. Auch eine Glimmentladung kann bei vielen Substanzen die Ausschlagszahlen im Spitzenzähler vergrößern.

### 1. Einleitung.

In einer vorangegangenen Arbeit war dargelegt worden, daß der GEIGER-Spitzenzähler sehr viele Ausschläge anzeigt, wenn die Trummer bestimmter frisch zerkleinerteter Kristalle und Mineralien vor die Spitze gebracht werden<sup>1</sup>. Wie bei den Exoelektronen an Metallen<sup>2, 3</sup> nehmen die Ausschlagszahlen nach der Bearbeitung schnell mit der Zeit ab. Wenn auch gewisse Parallelen im Verhalten der Metalle einerseits und der nichtmetallischen Kristalle andererseits zu beobachten sind, so ist der physikalische Vorgang, der den Spitzenzähler zum Ansprechen bringt, bei beiden Erscheinungen sicher sehr verschieden. Bei den Metallen können exotherme Prozesse zur Emission von Elektronen führen, der „Exoelektronen“. Dabei sprechen neuere Untersuchungen dafür, daß auch dabei diese exothermen Prozesse, die eine Elektronenemission herbeiführen, verschiedener Natur sein können. Bei den zerkleinerten Kristallen werden die Ausschläge nach den bisherigen Ergebnissen wahrscheinlich durch Aufladungserscheinungen hervorgerufen. Die Entladung kann danach unter Umständen vor sich gehen, die den Spitzenzähler zum Ansprechen bringen. In der vorliegenden Arbeit soll nun gezeigt werden, daß diese Aufladungen auch durch andere Vorgänge erzielt werden können, vor allem durch eine Bestrahlung mit

<sup>1</sup> KRAMER, J.: Z. Physik **128**, 538 (1950).

<sup>2</sup> KRAMER, J.: Z. Physik **125**, 739 (1949).

<sup>3</sup> KRAMER, J.: Der metallische Zustand. Göttingen 1950.

genügend kurzwelligem Licht oder durch eine Glimmentladung. Zahlreiche Kristalle zeigen im Spitzenzähler sehr viele Ausschläge, wenn sie nach einer Bestrahlung vor die Spitze gebracht werden. Bei manchen ist zur Erzielung dieses Effektes eine Bestrahlung mit Röntgenstrahlen, bei anderen eine solche mit ultraviolettem Licht, beim Flußspat nur eine Bestrahlung mit sichtbarem Licht erforderlich, wenn die Probe nicht zu lange nach dem Zerkleinern untersucht wird. Die Empfindlichkeit für sichtbares Licht geht im Laufe einiger Tage verloren; es ist dann eine Bestrahlung mit ultraviolettem Licht erforderlich, um den Effekt hervorzurufen. Der in der vorigen Arbeit beschriebene Zertrümmereffekt und der Bestrahlungseffekt gehen nicht parallel: Substanzen, die beim Zerkleinern keine Vergrößerung der Ausschlagszahlen gezeigt haben, können nach einer Bestrahlung sehr viele Ausschläge ergeben.

## 2. Die Apparatur.

Die Spitzenzählereinrichtung für die Untersuchung der bestrahlten Substanzen war die gleiche, wie sie auch für die Untersuchung der zerkleinerten Kristalle verwandt wurde (s. Fig. 1<sup>1</sup>). Um aber auch Bestrahlungen im Spitzenzähler vornehmen zu können, wurde ein Spitzenzähler mit eingebauter Lichtquelle gebaut, wie er in der Fig. 4 wiedergegeben ist. Dabei wird der Glühfaden einer 6 V 30 W-Lampe auf die zu untersuchende Substanz abgebildet. Die Bestrahlung erfolgt durch den Isolator des Spitzenzählers hindurch, der in diesem Falle aus Plexiglas besteht. Durch Einschieben von SCHOTT-Filtern konnte die Bestrahlung auch mit gefiltertem Licht vorgenommen werden. Beim Arbeiten mit Röntgenstrahlen und mit ultraviolettem Licht wurden die Proben außerhalb des Spitzenzählers bestrahlt und dann in einem Näpfchen in den Spitzenzähler geschoben. Für die Röntgenbestrahlung wurde ungefilterte Kupferstrahlung gewählt, für die Ultraviolettbestrahlung stand eine kleine Quarz-Quecksilberlampe zur Verfügung.

## 3. Ergebnisse beim Bestrahlen mit Röntgenstrahlen.

Eine starke Vergrößerung der Ausschlagszahlen nach einer Bestrahlung mit Röntgenstrahlen wurde bei folgenden Substanzen gefunden:

<sup>1</sup> KRAMER, J.: Z. Physik **128**, 538 (1950).

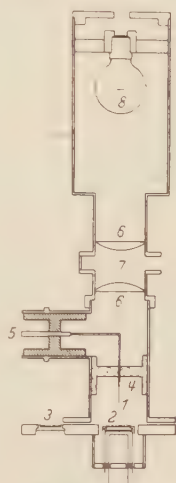


Fig. 4. Spitzenzähler für Bestrahlungsversuche. 1 Spitze; 2 Probe für Messungen bei höheren Temperaturen; 3 nichterhitzte Probe; 4 Isolator aus Plexiglas; 5 Anschluß zur Hochspannung und zum Verstärker; 6 Abbildungslinsen; 7 Filterkasten; 8 6 V 30 W Lampe.



Flußspat, Seignettesalz, Kalkspat, Pyrit, Quarz, Korund. Sicher ist aber, daß noch viele andere Substanzen diesen Effekt zeigen. Sogar bei einem gewöhnlichen Ziegelstein ist nach einer Bestrahlung mit Röntgenstrahlen die Zahl der Ausschläge im Spitzenzähler vergrößert. Von den angeführten Substanzen zeigen Kalkspat und Seignettesalz keine Vergrößerung der Ausschlagszahlen im Spitzenzähler nach einer Zerkleinerung. Auf Karborund und Diamant übte eine Bestrahlung keinen Einfluß aus; Zinksulfid als Leuchtmasse ergab dann einen positiven Effekt, wenn es vorher frisch im Mörser zerrieben war. Für die

Untersuchung des Effekts wurde besonders Korund gewählt, bei

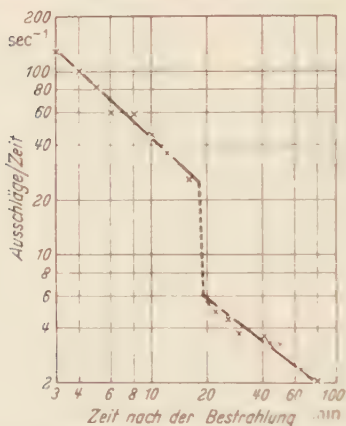


Fig. 2. Abklingkurve für Korund. Erster Teil bei Zimmertemperatur, zweiter Teil bei Zimmertemperatur nach Zwischenerwärmung auf  $100^{\circ}\text{C}$ .

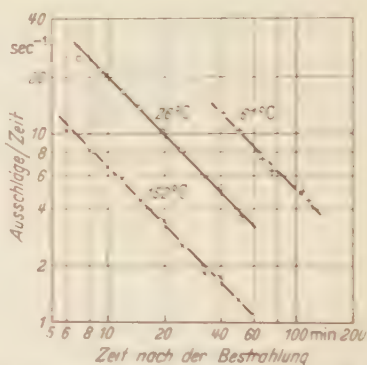


Fig. 3. Abklingkurven für Korund bei  $26^{\circ}$ ,  $61^{\circ}$  und  $152^{\circ}\text{C}$ .

dem die Zahl der Ausschläge besonders stark nach einer Bestrahlung mit Röntgenstrahlen vergrößert ist. Das Material war nicht sehr sauber, da es als Schmirgelpulver vorlag, wie es bei der Metallbearbeitung benutzt wird. Die Korngröße betrug etwa  $0,5\text{ mm}$ . Wird ein solches Pulver mit Röntgenstrahlen bestrahlt und dann in den Spitzenzähler gebracht, ist die Zahl der Ausschläge so groß, daß zunächst nicht gezählt werden kann, da das Auflösungsvermögen des benutzten Zahlwerkes bei weitem nicht ausreicht. Nach einigen Minuten kann mit der Zählung begonnen werden, da die Zahl der Ausschläge sehr schnell mit der Zeit abklingt. Die Fig. 2 zeigt dieses Abklingen; die Kurve unterscheidet sich nicht von den Abklingkurven bei zerkleinerten Kristallen (s. Fig. 20). In der Fig. 2 ist gleichzeitig angegeben, daß durch eine Erwärmung der Probe auf  $100^{\circ}\text{C}$  der Effekt stark verkleinert wird. Die Probe wurde nach einer Abklingzeit von 18 min aus dem Spitzenzähler herausgenommen und in einem Kupferröhrchen während 1 min auf  $100^{\circ}\text{C}$  gebracht. Wird die Substanz dann nach der Abkühlung

<sup>1</sup> KRAMER, J.: Z. Physik **128**, 538 (1950).

wieder in den Spitzenzähler gebracht, ist der Effekt sehr verkleinert, er fällt dann in gleicher Weise wie vor der Erwärmung ab, wie die Fig. 2 zeigt. Bei den entsprechenden Versuchen an zerkleinertem Quarz entsprach der Kurvenverlauf nicht dem hier angeführten. Nach einer Zwischenerwärmung war beim Quarz die Abklingkurve wesentlich steiler geworden, obwohl nur auf  $55^{\circ}\text{C}$  erwärmt war (s. Fig. 3<sup>1</sup>). Bei einer Erwärmung auf  $100^{\circ}\text{C}$  war bei Quarz der Effekt beinahe ganz verschwunden. Auch dann, wenn die Abklingkurven bei höherer Temperatur aufgenommen wurden, war die Neigung der Kurve beim zerkleinerten Quarz steiler geworden (Fig. 4<sup>1</sup>). Dagegen sind die Abklingkurven beim bestrahlten Korund bei doppeltlogarithmischer Darstellung nur parallel verschoben, wenn das Abklingen bei verschiedenen Temperaturen verfolgt wird. In der Fig. 3 sind Abklingkurven bei  $26^{\circ}$ , bei  $61^{\circ}$  und bei  $152^{\circ}\text{C}$  angegeben. Danach ist die Gesamtsumme aller nach einer Bestrahlung von einer Probe erhaltenen Ausschläge nicht konstant, sie ist noch von der Temperatur abhängig. Es ist schwer, dieses Verhalten zu deuten, solange man nur Oberflächeneffekte in Betracht zieht, die nach dem Zerkleinern sicher nur möglich sind. Es ist aber verfrüht, Spekulationen anzustellen, solange der Spitzenzählereffekt bei den Kristalluntersuchungen noch so ungeklärt ist. Man wird aber aus dem unterschiedlichen Verhalten der verschiedenen Substanzen nicht schließen dürfen, daß bei ihnen das Ansprechen des Spitzenzählers durch verschiedene physikalische Prozesse ausgelöst ist. Die Unterschiede werden wahrscheinlich durch sekundäre Vorgänge verursacht. Beim Pyrit wurden Parallelversuche ausgeführt, wobei einmal die Vergrößerung der Ausschlagszahlen im Spitzenzähler durch Zerkleinern, das andere Mal durch eine Bestrahlung mit Röntgenstrahlen hervorgerufen wurde. Die Fig. 4 zeigt beide Abklingkurven. Man sieht, daß zwar nach einer Bestrahlung der Effekt wesentlich größer ist, daß aber die Abklingkurven recht genau parallel verschoben sind. Die Vorgänge, die zum Ansprechen des Spitzenzählers führen, sind also wahrscheinlich in beiden Fällen gleich, unabhängig, ob die Aktivität durch Zerkleinerung oder durch eine Bestrahlung hervorgerufen ist.

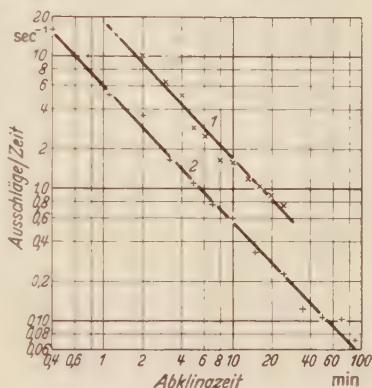


Fig. 4. Abklingkurven für Pyrit. 1 nach Bestrahlung mit Röntgenstrahlen; 2 nach Zerkleinerung.

<sup>1</sup> KRAMER, J.: Z. Physik 128, 538 (1950).

Bei der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Ausschlagszahlen des bestrahlten Korunds stört das schnelle Abklingen des Effekts nach der Bestrahlung, und das um so mehr, je schneller die Messung vorgenommen wird. In der Fig. 5 sind die Ergebnisse einiger Versuche wiedergegeben. Bei der Kurve 1 wurde 20 min nach der Bestrahlung mit der Erwärmung im Spitzenzähler begonnen; bei der Kurve 2 wurde eine Pause von 75 min eingelegt. Man sieht, daß das Maximum bei etwa 50° C wesentlich kleiner geworden ist, und daß auch der Anstieg bei etwa 200° C weniger ausgeprägt ist, wenn nach der Bestrahlung

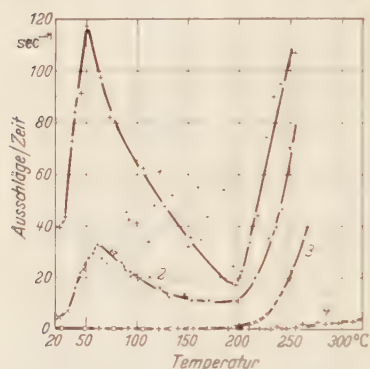


Fig. 5. Temperaturabhängigkeit der Ausschlagszahlen bei Korund. 1 Erwärmung 20 min nach der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen begonnen; 2 Erwärmung 75 min nach der gleichen Bestrahlung begonnen; 3 die gleiche Probe nach einer 2-stündigen Bestrahlung erwärmt; 4 unbestrahlte Probe erwärmt.

längere Zeit gewartet wird. Wurde das gleiche Material, mit dem die Kurve 2 aufgenommen war, ohne neue Bestrahlung ein zweites Mal im Spitzenzähler erwärmt, ergab die Bestimmung der Ausschlagszahlen in Abhängigkeit von der Temperatur die Kurve 3 der Fig. 5; das Maximum bei 50 bis 60° C ist also verschwunden, der Anstieg bei 200° C noch langsamer geworden. Wurde unbestrahltes Material in gleicher Weise im Spitzenzähler untersucht, wurde die Kurve 4 erhalten, bei der nur bei 200° C ein kleines Ansteigen der Ausschlagszahlen zu erkennen ist. Diese Kurven erinnern sehr an die Ergebnisse der Spitzenzähleruntersuchungen an bearbeiteten Metallen (s. z.B. Ab-

bildung 15<sup>1</sup>). Man ist aber nach diesen unerwarteten Ergebnissen der Spitzenzähleruntersuchungen an bearbeiteten und an bestrahlten nicht-metallischen Kristallen vielleicht doch gezwungen, auch die Ergebnisse an Metallen von einem breiteren Standpunkt aus zu betrachten und weitere Versuche anzustellen. Bei den verkleinerten und bestrahlten Kristallen könnte man folgende Deutung versuchen: Der erste Anstieg der Ausschlagszahlen ist auf die Entladungsvorgänge zurückzuführen, nachdem die Vorbehandlung eine Aufladung erzeugt hat, der zweite Anstieg bei höheren Temperaturen auf den Austritt von Glühelktronen, der bei einer verkleinerten Austrittsarbeit möglich wäre. Der Unterschied zwischen der Kurve 1 und den übrigen Kurven der Fig. 5 zeigt dabei, daß diese Verkleinerung der Austrittsarbeit ebenfalls durch die Bestrahlung hervorgerufen ist. Weitere Versuche müssen ergeben, ob diese Arbeitshypothese weiterführt. Es ist an dieser Stelle noch nötig, darauf hinzuweisen, daß die Temperaturangaben bei diesen Versuchen ungenau

<sup>1</sup> KRAMER, J.: Der metallische Zustand. Göttingen 1950.

sind, weil zwischen dem Thermoelement unter dem Näpfchen und der Oberfläche der Probe, die im Spitzenzähler abgetastet wird, eine Temperaturdifferenz besteht.

Es interessiert weiter, ob die Zahl der Ausschläge nach der Bestrahlung beliebig mit der Bestrahlungsdauer oder der Bestrahlungsintensität ansteigen kann. Bei Korund wurden Versuche über die Abhängigkeit der Ausschlagszahlen von der Dauer der Bestrahlung gemacht. Die Betriebsbedingungen der Röntgenröhre und der Abstand der Probe vom Brennfleck wurden dabei konstant gehalten. Das Resultat der Spitzenzähleruntersuchung ist in der Fig. 6 angegeben. Dabei ist in Abhängigkeit von der Dauer der Bestrahlung die Zahl der Ausschläge je sec eingetragen, die der Spitzenzähler 10 min nach Schluß der Bestrahlung anzeigte. Der Effekt zeigt also eine recht genau definierte Sättigung. In welcher Weise dieser Sättigungswert von den Probeneigenschaften, wie Korngröße, Verunreinigungen usw. abhängt, und ob etwa die Wellenlänge der benutzten Röntgenstrahlen von Einfluß ist, müssen weitere Versuche ergeben.

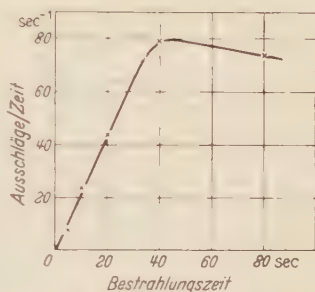


Fig. 6. Zahl der Ausschläge je sec 10 min nach der Bestrahlung in Abhängigkeit von der Dauer der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen bei Korund.

#### 4. Ergebnisse am Flußspat beim Bestrahlen mit sichtbarem Licht.

Obwohl die Versuche sowohl an den zerkleinerten Kristallen als auch an den mit Röntgenstrahlen bestrahlten schon genügend Überraschungen boten, war es doch besonders unerwartet, daß beim Flußspat schon eine Bestrahlung mit sichtbarem Licht zu einer im Spitzenzähler zu erfassenden Aktivität führt. Wenn die Flußspattrümmer nicht zu alt sind, zeigt der Spitzenzähler sehr viele Ausschläge, wenn sie nach einer Bestrahlung mit sichtbarem Licht vor die Spitze gebracht werden. Je längere Zeit nach der Zertrümmerung verflissen ist, desto kurzweiliger muß das Licht sein, um einen Effekt hervorzurufen. Dieser unerwartete Effekt ist bei den in der vorherigen Arbeit<sup>1</sup> angeführten Versuchen über den Spitzenzählereffekt nach der Zerkleinerung von Kristallen nicht berücksichtigt. Bei den meisten Proben wird dadurch keine Veränderung der angegebenen Werte zu erwarten sein, da bei ihnen sichtbares Licht keinen Einfluß ausübt. Beim Flußspat aber ist die Zahl der Ausschläge dann sehr viel kleiner, wenn die Zerkleinerung im Dunkeln vorgenommen wird; aber auch dann ist der Effekt immer noch sehr beachtlich, der also nur auf den Einfluß der Zerkleinerung

<sup>1</sup> KRAMER, J.: Z. Physik **128**, 538 (1950).



zu schieben ist. Werden diese zerkleinerten Flußspatproben nach dem Abklingen mit dem Licht einer Glühlampe beleuchtet, so ist danach die Zahl der Ausschläge wieder sehr groß. Das Abklingen geht in der gleichen Weise wie auch nach dem Zerkleinern vor sich. Durch eine neue Bestrahlung läßt sich der Effekt beliebig oft wiederholen. Für 2 Beleuchtungen ist in der Fig. 7 die Zahl der Ausschläge im Spitzenzähler in Abhängigkeit von der Zeit nach dem Bestrahlen angegeben. Die Höhe der Spitzen wird um so kleiner, je längere Zeit nach dem Bearbeiten verfloßen ist. Man muß also in diesem Falle ein doppeltes

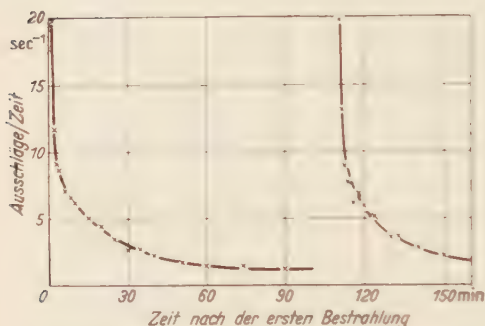


Fig. 7. Abklingkurven für Flußspat nach Bestrahlung mit sichtbarem Licht, erste und zweite Bestrahlung.

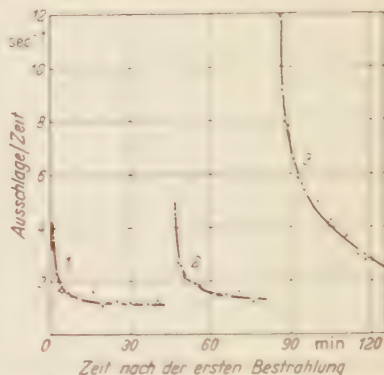


Fig. 8. Abklingkurven für Flußspat nach Bestrahlung mit sichtbarem Licht: 1 mit Filter RG 5; 2 mit Filter RG 2; 3 ohne Filter.

Abklingen unterscheiden: Erstens das Abklingen der Ausschlagszahlen nach einer Bestrahlung, zweitens das Abklingen der Empfindlichkeit. bei gleicher Bestrahlungsintensität ist die Zahl der Ausschläge um so kleiner, je älter die Späne sind. Dabei ist es noch von Einfluß, ob während dieser Zeit die Späne im Dunkeln oder im Hellen aufbewahrt wurden; im Hellen sinkt die Empfindlichkeit schneller ab als im Dunkeln. Diese Verschiebung der Empfindlichkeit mit dem Alter der Bruchflächen kann natürlich auch bei den Kristallen eintreten, bei denen zur Erzielung der Aktivität eine Bestrahlung mit Röntgenstrahlen erforderlich ist. Wenn diese Verschiebung aber außerhalb des sichtbaren Gebietes liegt, ist es nicht so leicht, sie zu verfolgen. Es ist aber auf diesen Punkt zu achten, wie ja auch das Verhalten des Zinksulfids andeutet. Daß beim Flußspat auch noch das Licht im roten Gebiet wirksam ist, zeigt die nächste Fig. 8. Dabei wurde die Bestrahlung bei dem ersten Versuch mit einem Filter RG 5 vorgenommen, bei dem die kürzeste Wellenlänge etwa 640 m $\mu$  beträgt. Obwohl die Späne schon 23 Std alt waren und dabei während dieser Zeit schon viele Bestrahlungen vorgenommen waren, steigert also die Bestrahlung mit dieser langen Wellenlänge die Zahl der Ausschläge noch recht beachtlich. Die zweite

Bestrahlung wurde im Anschluß daran mit einem Filter RG 2 vorgenommen, bei dem die kürzeste Wellenlänge 590 m $\mu$  beträgt. Naturgemäß ist der Effekt größer geworden. Für die dritte Bestrahlung wurde ungefiltertes Licht gewählt, die Kurve zeigt, daß der Effekt wieder größer geworden ist. Würde man die Bestrahlung unmittelbar nach der Zerkleinerung vornehmen, ist auch eine Empfindlichkeit für ultrarotes Licht zu erwarten.

Ebenso wie beim bestrahlten Korund ist es auch hier von Interesse zu wissen, ob die Zahl der Ausschläge mit zunehmender Bestrahlungs-

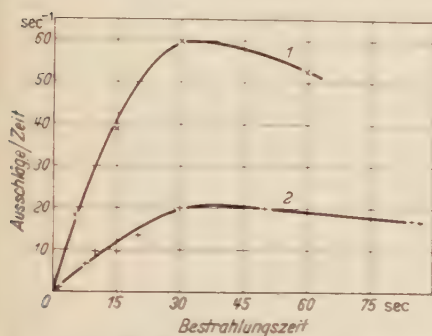


Fig. 9. Zahl der Ausschläge je sec 1 min nach der Bestrahlung in Abhängigkeit von der Dauer der Bestrahlung mit sichtbarem Licht bei Flußspat. 1 erster Versuch; 2 zweiter Versuch.

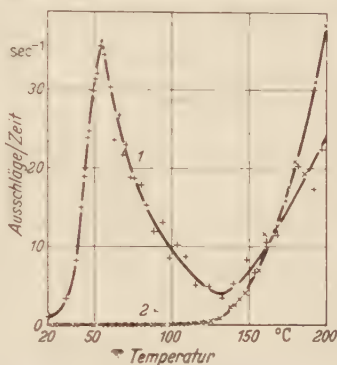


Fig. 10. Temperaturabhängigkeit der Ausschlagszahlen bei Flußspat. 1 erste Erwärmung nach der Bestrahlung mit sichtbarem Licht; 2 zweite Erwärmung.

intensität einer Sättigung zustrebt. In der Fig. 9 ist die Zahl der Ausschläge je sec in Abhängigkeit von der Dauer der Bestrahlung angegeben. Dabei ist einheitlich die Zahl der Ausschläge 1 min nach der Bestrahlung eingetragen. Bei dem ersten Versuch — Kurve 1 — erkennt man außer der Sättigung auch das Abklingen der Empfindlichkeit; er wurde 3 Std nach der Zerkleinerung des Flußspats angefangen. Der zweite Versuch, der 21 Std später gemacht wurde, ergab dementsprechend auch einen kleineren Sättigungswert; man erkennt auch hier noch das weitere Absinken der Empfindlichkeit. Außer zur Bestrahlung wurden die Proben nicht dem Licht ausgesetzt.

Die Temperaturabhängigkeit der Ausschlagszahlen ist beim bestrahlten Flußspat von der gleichen Art wie die des zerkleinerten Quarzes (s. Fig. 4<sup>1</sup>). Wird die Temperatur der Probe während der Messung des Abklingens der Ausschlagszahlen mit der Zeit erhöht, steigt die Zahl an, sie fällt dann aber bei der höheren Temperatur schneller als bei Zimmertemperatur. Ein Gesetz der konstanten Ausschlagszahlen könnte in Anlehnung an das Gesetz der konstanten

<sup>1</sup> KRAMER, J.: Z. Physik **128**, 538 (1950).

Lichtsumme bei der Fluoreszenz gültig sein. Man kann den Einfluß der Temperatur auf die Zahl der Ausschläge wie beim bestrahlten Korund auch direkt bestimmen, wenn man eine Probe im Spitzenzähler erwärmt, bei der der Effekt schon so weit abgeklungen ist, daß das weitere Abklingen während der Messung keine merkliche Rolle mehr spielt. Das Ergebnis einer solchen Messung ist in der Fig. 10 wiedergegeben. Mit steigender Temperatur vergrößert sich demnach die Zahl der Ausschläge sehr stark bis zu einem Maximalwert bei etwa  $55^{\circ}\text{C}$ . Darüber fallen die Werte wieder ab, steigen aber bei etwa  $135^{\circ}\text{C}$  wieder stark an. Bei einer zweiten Erwärmung der gleichen Probe ohne neue Belichtung

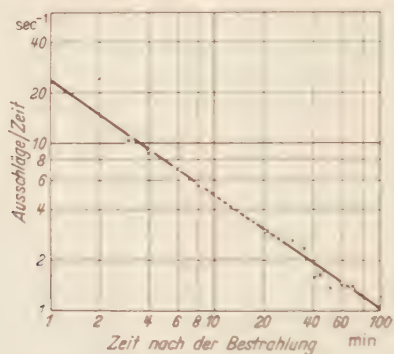


Fig. 11. Abklingkurve für Flußspat nach Bestrahlung mit sichtbarem Licht. Von der 9. bis 20. min Spitzenzählerspannung abgeschaltet.

ergab die Untersuchung den Kurvenverlauf 2. Das Maximum ist verschwunden, aber der Anstieg bei  $135^{\circ}\text{C}$  bleibt erhalten. Wurden alte Flußspatspäne untersucht, so war auch der zweite Anstieg kleiner geworden. Die Vorgänge entsprechen demnach denen beim bestrahlten Korund, nur daß hier die wirksame Wellenlänge zu größeren Werten verschoben ist. Außerdem scheint es bemerkenswert zu sein, daß das erste Maximum sowohl beim Korund als auch beim Flußspat bei ungefähr der gleichen Temperatur liegt, daß aber der zweite Anstieg beim Flußspat wesentlich tiefer erfolgt als beim Korund. Die Aufladungsvorgänge werden bei den nichtmetallischen Kristallen sicher durch lichtelektrische Wirkung hervorgerufen sein, ein Vorgang, der bei den Metallen nicht möglich ist. Es wäre denkbar, daß das Ansprechen des Spitzenzählers dabei nicht durch einen direkten Akt bewirkt wird, sondern daß das elektrische Feld des Spitzenzählers einen Einfluß ausübt in dem Sinne, daß ohne dieses Feld nichts in den Außenraum abgegeben wird. Wenn das der Fall wäre, müßte ein Unterschied im Abklingen gefunden werden, je nach dem, ob das Abklingen im Spitzenzähler bei angelegter Spannung oder ohne diese Spannung vorgenommen wird. Das Ergebnis eines solchen Versuches ist in der Fig. 11 angegeben. Nach 9 min wurde die

Spannung des Spitzenzählers abgeschaltet und eine Pause von 11 min eingelegt. Wird die Abklingkurve danach wieder verfolgt, so ist kein Unterschied gegenüber einer normalen Abklingkurve zu erkennen, die Werte liegen in der doppeltlogarithmischen Darstellung auch weiterhin auf einer Geraden. Das Feld des Spitzenzählers hat demnach keinen Einfluß ausgeübt. Der erste Meßpunkt der Kurve liegt wesentlich höher als es die Gerade erwarten läßt. Dieser Umstand dürfte darauf zurückzuführen sein, daß durch die Bestrahlung die Temperatur der Probe angestiegen ist.

### 5. Vergrößerung der Ausschlagszahlen nach Glimmentladung.

Alle Anzeichen sprechen dafür, daß das Ansprechen des Spitzenzählers nach der Zerkleinerung und nach dem Bestrahlen durch Aufladungserscheinungen herbeigeführt wird. Für das Auftreten des Effekts müssen demnach folgende Voraussetzungen geschaffen sein: Erstens muß durch irgendeinen Vorgang eine passende Aufladung erzeugt werden. Zweitens, die Entladung muß unter Umständen vor sich gehen, die den Spitzenzähler zum Ansprechen bringen können. Die Aufladungen können nach den bisherigen Messungen durch die Zerkleinerung oder durch eine passende Bestrahlung herbeigeführt werden. Es ist aber sicher möglich, diese Ladungen auch auf andere Weise zu erzeugen. Es wurden Versuche unternommen, dies durch eine Glimmentladung zu erreichen. In der Tat zeigen die meisten Kristalle, die auch beim Zerkleinern oder Bestrahlen einen positiven Effekt ergeben, nach einer Glimmentladung sehr viele Ausschläge. Das Abklingen erfolgt wieder in der gleichen Weise wie bei den Zerkleinerungs- und Bestrahlungsversuchen. Es genügt sogar, die Kristallspäne mit einer auf 2000 V aufgeladenen Elektrode zu bestreichen. Erstaunlich ist bei diesen Versuchen, daß sie auch mit Pyrit ausgeführt werden können, obwohl Pyrit doch eine recht gute Leitfähigkeit besitzt. Sowohl nach dem Zerkleinern als auch nach dem Bestrahlen mit Röntgenstrahlen ist bei Pyrit die Zahl der Ausschläge stark vergrößert. Wenn das beim Pyrit möglich ist, sollte es auch bei technischen Metalloberflächen, wenn auch in kleinerem Maße, möglich sein. In der Tat ergaben Metallspäne, die einer Glimmentladung ausgesetzt waren und dann in den Spitzenzähler gebracht wurden, eine Vergrößerung der Ausschlagszahlen. Die Ergebnisse waren aber recht wechselnd und wenig reproduzierbar. Es besteht aber die Möglichkeit, die Vergrößerung der Ausschlagszahlen eines GEIGER-MÜLLER-Zählrohres nach einer Glimmentladung auf diesen Effekt zu schieben. Es sind keine chemischen Änderungen des Metalls für diesen Effekt erforderlich, obwohl auch exotherme chemische Prozesse den Spitzenzähler zum Ansprechen bringen können, wie wir demnächst zeigen werden. Diese Vergrößerung der Ausschlagszahlen in



einem GEIGER-MÜLLER-Zählrohr nach einer Glimmentladung wurde von M. WIEDENBECK und H. R. CRANE beobachtet<sup>1</sup>.

### 6. *Schlußbemerkung.*

Mit dem GEIGER-Spitzenzähler lassen sich auf eine sehr einfache Weise Änderungen an Metall- und Kristalloberflächen nachweisen, die auf verschiedene Weise hervorgerufen sind. Diese bisher kaum der Messung zugängigen Änderungen hängen sicher auch mit Änderungen im chemischen Verhalten zusammen. Wie schon früher angeführt, spielt der Spitzenzähler bei diesen Untersuchungen die Rolle eines Mikroskops für geringe Energiebeträge. In der Kernphysik war man zunächst auf ein solches Mikroskop angewiesen, da größere Energiebeträge damals nicht zur Verfügung standen. Der umgekehrte Weg in der Physik der Atomoberfläche scheint durchaus interessante Vorgänge aufdecken zu können.

*Braunschweig, Physikalisch-Technische Bundesanstalt.*

<sup>1</sup> WIEDENBECK, M., u. H. R. CRANE. *Phys. Rev.* **75**, 1208, 1949.

## Ein Funkensender für schwach gedämpfte Zentimeterwellen stetig variierbarer Frequenz\*.

Von

H. ANDERS, Frankfurt a. M.

Mit 8 Figuren im Text.

(Eingegangen am 3. November 1950.)

Bei dem hier beschriebenen Sender für den Wellenlängenbereich von 3 bis 1 cm befindet sich ein HERTZscher Oszillator in einem fast vollständig geschlossenen Hohlraumresonator. Da der Oszillator im Hohlraum gleichzeitig mehrere Eigenwellen anregt, wird die Strahlung durch einen zweiten Resonator geschickt, dessen Spektrum nur in *einer* Eigenwelle mit dem des ersteren übereinstimmt. Auf diese Weise erhält man eine nahezu monochromatische Strahlung mit log. Dekrementen von der Größe 0,01. Die Intensität reicht für Meßzwecke aus.

In neuerer Zeit werden für Messungen im Zentimetergebiet vorzugsweise Magnetrons und Klystrons als Strahlungsquellen benutzt. Diese sind in Deutschland zur Zeit im Handel nicht erhältlich und die zum Teil noch vorhandenen Einzelexemplare gestatten günstigstenfalls Messungen bis etwa 3 cm. Da gerade im kurzwelligeren Bereich interessante Problemstellungen auftreten, besteht vielerorts das Bedürfnis nach einer geeigneten Strahlungsquelle für diesen Teil des elektromagnetischen Spektrums. Die früher für Wellenlängen unterhalb von 3 cm benutzten Funkensender haben wegen ihrer großen spektralen Breite zu sehr unsicheren Meßergebnissen geführt und kommen heute für Meßzwecke nicht mehr in Betracht. Auf Grund der Ergebnisse früherer Arbeiten<sup>1</sup> schien es aber möglich, das Dämpfungsdekrement und damit die spektrale Breite der Strahlung von Funkensendern erheblich herabzusetzen. Bei den in Amerika meist verwendeten Klystrons kann die Frequenz nur um etwa 10% variiert werden, so daß zum lückenlosen Überstreichen des Bereichs von 3 bis 1 cm eine größere Anzahl dieser teuren Spezialröhren erforderlich wird. Es wurden daher ein möglichst geringer experimenteller Aufwand und eine stetige Frequenzvariation über große Spektralbereiche angestrebt, um in diesen Punkten einige Vorteile gegenüber diesen Röhren zu gewinnen.

\* Auszug aus einer an der Universität Frankfurt eingereichten Dissertation. Bezüglich der theoretischen und experimentellen Begründungen vieler hier mitgeteilter Ergebnisse wird auf diese Dissertation verwiesen.

<sup>1</sup> ANDERS, H.: Diplom-Arbeit Frankfurt a. M. 1948. — Phys. Blätter 1949, H. 7. — LUDENIA, W.: Elektr. Nachr.-Techn. 29, H. 1/2 (1942).

*Der Sender.*

Ein wesentlicher Bestandteil des Senders ist ein linearer Oszillator, wie er im Prinzip bereits von H. HERTZ benutzt wurde und in der hier verwendeten Form bei vielen älteren Senderkonstruktionen beschrieben worden ist<sup>1</sup>. Dieser Oszillator befindet sich im Innern eines Hohlraumresonators, der nur zwei kleine Löcher zur Zuführung der Speisenspannung für den Dipol und eine schmale schlitzförmige Öffnung für den Austritt der Strahlung besitzt. Der im freien Raum strahlende HERTZsche Dipol führt stark gedämpfte Schwingungen aus (log. Dekremente meist größer als 1). Er besitzt also gemäß dem FOURIERSchen Integral-Theorem ein kontinuierliches Spektrum, in dem meist mehrere Oktaven mit merklicher Intensität vertreten sind. Befindet sich dagegen der Oszillator in einem Hohlraum, so schwingt das System Dipol + Hohlraum in ganz anderer Weise. Da eine strenge Lösung der MAXWELLSchen Gleichungen mit den entsprechenden Randbedingungen für dieses System schwer zu finden ist, wurde von den bekannten Eigenschwingungen geschlossener dielektrischer Hohlräume<sup>2</sup> ohne Oszillator ausgegangen und durch anschauliche Betrachtungen und Vorversuche ermittelt, wie sich diese ändern, wenn in dem Hohlraum der Oszillator und Öffnungen vorhanden sind.

Für kreiszylinderförmige allseitig von metallischen Leitern unendlich großer Leitfähigkeit begrenzte Hohlräume der Länge  $z$  und senkrecht zur Achse stehenden Grundflächen vom Radius  $a$  liefert die Theorie die Eigenwellenlängen:

$$\lambda_{lmn}^E = \left\{ \frac{2 \left[ \varepsilon \mu \right]}{l^2 + \left( \frac{\gamma'_{mn}}{\pi} \right)^2} \cdot \frac{1}{a^2} \right\} \quad (1)$$

$$l = 0, 1, 2, \dots, \quad m = 0, 1, 2, \dots, \quad n = 1, 2, 3, \dots,$$

$$\lambda_{lmn}^H = \left\{ \frac{2 \left[ \mu \right]}{l^2 + \left( \frac{\gamma'_{mn}}{\pi} \right)^2} \cdot \frac{1}{a^2} \right\} \quad (2)$$

$$l = 1, 2, 3, \dots, \quad m = 0, 1, 2, 3, \dots, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$\varepsilon$  — Dielektrizitätskonstante,  $\mu$  — Permeabilität des verlustfreien Mediums im Innern,  $\gamma_{mn}$  ist die  $n$ te nicht verschwindende positive Nullstelle der BESSEL-Funktion  $I_m$ ,  $\gamma'_{mn}$  die ihrer Ableitung ( $\gamma_{01} = 2,405$ ;  $\gamma'_{11} = 3,832$ ;  $\gamma'_{01} = 3,832$ ;  $\gamma'_{11} = 1,841$ ;  $\gamma'_{21} = 3,054$  usw.). Der Parameter  $l$  gibt die Anzahl Halbperioden der Radialkomponente des elektrischen Feldes längs der Länge  $z$  an.  $m$  und  $n$  beschreiben die Feldverteilung

<sup>1</sup> Zum Beispiel durch NICOLS u. TEAR: Phys. Rev. **21**, 587 (1923).

<sup>2</sup> F. BORGNIS [Ann. Phys. **35**, 359 (1939)] bezeichnet mit  $\lambda$  die Wellenlänge im Dielektrikum, während hier  $\lambda$  die Vakuumwellenlänge bedeutet.

in der Querschnittsebene. Ein solcher Hohlraum kann nur durch ganz bestimmte, scharfe Frequenzen zu Eigenschwingungen erregt werden. Er besitzt ein Linienspektrum (Fig. 1) von abzählbar unendlich vielen Linien.

Bei einem verlustbehafteten Hohlraum, der außerdem noch einen Oszillator enthält, ändert sich das Spektrum in folgender Weise. Bei transversaler Dipolachse (wie sie im Sender Fig. 2 benutzt wird) treten im wesentlichen  $H$ -Wellen auf. Liegt der Dipol symmetrisch zur Zylinderachse des Hohlraumes, so sind es besonders  $H_{111}$ -Wellen. Der Dipol verhält sich im Hohlraum wie jeder beliebige metallische Leiter, an dessen Oberfläche  $\mathcal{E}_{tg}=0$  als Grenzbedingung gilt. Das bedeutet hier, daß  $\mathcal{E}_{radial}$  einen Knoten am Dipol besitzt. Somit hat die längste  $H$ -Welle zwei Halbperioden längs  $c$ , ist also mit  $H_{211}$  zu bezeichnen. Durch die Anwesenheit des Dipols und die Öffnungen im Hohlraum tritt eine kleine Verschiebung der Lage der einzelnen Linien

ein, und infolge der Verluste (dielektrische, Leitungs- und Strahlungsverluste) werden die Linien verbreitert. Aus dem Hohlraum tritt eine Strahlung aus, die aus einigen verbreiterten Linien besteht. Dies erkennt man — wie später noch besprochen werden soll — aus Interferenzversuchen, von denen Fig. 5a ein Beispiel zeigt.

Um einwellige Strahlung zu erhalten, wird diese Mischstrahlung durch einen zweiten Hohlraumresonator geschickt, dessen Spektrum nur in einer Eigenwelle mit dem des ersten übereinstimmt. Ein Beispiel zweier Resonatoren, die nur die  $H_{111}$ -Welle gemeinsam haben, ist in Fig. 1 gezeigt. Hier wird die Übereinstimmung in der  $H_{111}$ -Welle und die abweichende Lage der anderen Eigenwellen bei gleichem Radius durch verschiedene Dielektrizitätskonstante und verschiedene Länge der beiden Resonatoren erzielt. Der gleiche Effekt läßt sich aber auch noch in anderer Weise erreichen; z.B. durch Resonatoren, die gleiche Dielektrizitätskonstante aber verschiedene Radien und Längen besitzen. Die Kombination zweier Resonatoren mit verschiedenem Dielektrikum ist aber konstruktiv die einfachste, zumal der Oszillator am besten in Petroleum ( $\varepsilon=2,4$ ) arbeitet.

Die Fig. 2a zeigt das Prinzip, 2b und 2c den technischen Aufbau des Senders. Die beiden Hohlräume  $P$  und  $L$  entsprechen den beiden

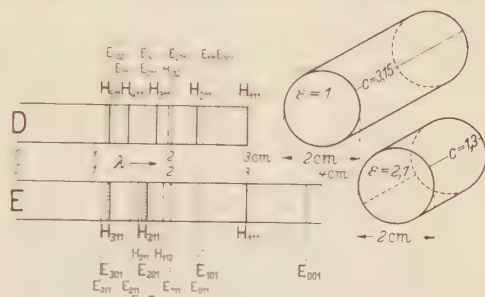


Fig. 1. Einige der längsten Eigenwellen zweier Hohlraumresonatoren. Links ist das „Spektrum“ der rechts daneben gezeichneten Resonatoren dargestellt.



Resonatoren  $E$  und  $D$  in Fig. 1.  $P$  (Abstand  $K$  bis  $B_1$ ) ist hier allerdings doppelt so lang wie  $E$  in Fig. 1, weil ja am Dipol ein Knoten von  $\mathcal{E}_{\text{radial}}$  liegt. Die Verhältnisse werden dieselben, wenn man den Abstand  $D - B_1$  als Hohlraumlänge  $c$  einführen würde. Durch Verschieben des Kolbens  $K$  und des Systems  $B_2 R_2 T$  können die Längen von  $P$  und  $L$  variiert werden. Der Dipol  $D$  erhält seine richtige Lage in  $P$ , indem das ganze System  $K R_1 R_2 T$  über dem feststehenden Dipol  $D$  verschoben wird. Der Sender besitzt also alle Freiheitsgrade, die zur Abstimmung

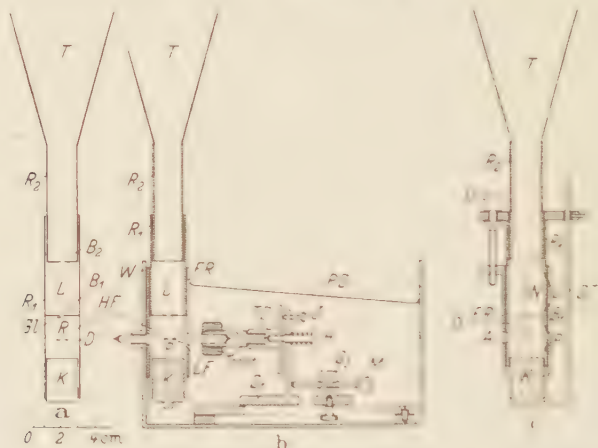


Fig. 2a—c. Der Sender. a das Prinzip, b und c technischer Aufbau; c ist das Hohlraumssystem von b herausgenommen und um  $90^\circ$  entgegen dem Uhrzeigersinne gedreht. A Aussparung;  $B_1$  und  $B_2$  Schlitzblende;  $D$  Dipol;  $FR$  Führungsrohr;  $GL$  aufgeklebte Glimmerfolie;  $H$  Halteschraube;  $HF$  Hauptfunkenstrecke;  $J$  eine der 3 um  $120^\circ$  versetzten Justierschrauben;  $K$  Kolben;  $L$  Luft-hohlraum;  $LF$  Luftfunkenstrecke;  $M$  Mikrometerschraube;  $N$  Nase;  $O$  Öffnung;  $P$  Petroleumhohlraum;  $PS$  Petroleumspiegel;  $R_1$  und  $R_2$  Messingrohre;  $S_1$  und  $S_2$  Schlitten;  $ST$  Kolbenstange;  $TS$  Torkelscheibe;  $U$  Schraube;  $W$  Wand des Petroleumkastens. Die Schräglage des Petroleumspiegels  $PS$  soll andeuten, daß der Sender etwas schräg steht, damit die Petroleumgase durch  $O$  entweichen können. In Figur a zwischen  $GL$  und  $D$  lies  $P$  statt  $R$ !

der beiden Resonatoren aufeinander und zur Variation der Frequenz erforderlich sind. Die beiden Blenden  $B_1$  und  $B_2$  bestehen aus 0,3 mm starkem Messingblech und besitzen Schlitzre von 0,3 bis 1 mm Breite, die sich über den ganzen Rohrdurchmesser erstrecken. Die Langsausdehnung der Schlitzre steht senkrecht zur Dipolachse. Eine genauere Diskussion des Feldverlaufes an den Blenden zeigt, daß durch diese Form der Blenden im Hohlraum  $L$  gerade die gewünschten  $H$ -Wellen angeregt werden und die Strahlung den Sender durch  $R_2$  in Form einer  $H$ -Welle verläßt. Da der Sender nur dann mit befriedigender Konstanz arbeitet, wenn der Dipol gut justiert ist und die Hauptfunkenstrecke  $HF$  die richtige Länge hat, wurde die in Fig. 2b skizzierte Justier Vorrichtung benutzt. Der Dipol selbst besteht aus zwei kleinen Wolframzylindern (hier von 3 mm Länge und 1,2 mm  $\varnothing$ ) die

in Röhrchen aus Jenaer Glas eingeschmolzen sind. An die beiden 0,3 mm dicken Wolframdrähte an den andern Enden der Glasröhrchen werden 2 Widerstände (hier je 2 M $\Omega$ ) angeschlossen, über die der Dipol mit Hochspannung gespeist wird (hier 10 kV, 1000 Hz)<sup>1</sup>. Das Hohlraumsystem kann über den Dipol geschoben werden, ohne dabei dessen Justierung zu stören.

Mit dem Sender der Fig. 2 ( $R_1 = 1,99$  cm  $\varnothing$ ,  $R_2 = 1,8$  cm  $\varnothing$ ) konnte die Wellenlänge kontinuierlich von 3 bis 1,8 cm verändert werden. Bei weiterer Verkürzung der Hohlräume  $L$  und  $P$  trat ein immer größer werdender Anteil von Störstrahlung auf. Deshalb wurden für kürzere Wellen zusätzliche Lufthohlräume benutzt, so daß der Sender dann das in Fig. 3 skizzierte Aussehen hatte. Unter Benutzung desselben Dipols wie für 3 bis 1,8 cm konnte die Wellenlänge mit einem Hohlraum  $L_2$  von 1,5 cm  $\varnothing$  bis 1,4 cm und mit  $L_2 = 1,2$  cm  $\varnothing$  bis 1,2 cm variiert werden. Da bei der Senderkonstruktion gemäß Fig. 3 noch ein weiterer Hohlraum abgestimmt werden muß, wird man für den Wellenlängenbereich unterhalb von 1,8 cm zweckmäßiger einen Sender nach Fig. 2 mit engeren Rohren bauen. Wie an Hand eines Senders mit einem Rohr  $R_1$  von 1 cm  $\varnothing$  für 1,4 bis 1,0 cm Wellenlänge geprüft wurde, ist dann auch die Strahlungsintensität größer.



Fig. 3. Sender mit zusätzlichem Lufthohlraum (schematisch).  
 $L_1$  und  $L_2$  Lufthohlraum;  
 $P$  Petroleumhohlraum.

### Die Qualität der Strahlung.

Der Nachweis der Strahlung erfolgt durch Detektoren (Silizium-Kristall mit Wolframspitze) in Verbindung mit einem Spiegelgalvanometer ( $1 \frac{\text{mm}}{\text{m}} = 4,5 \cdot 10^{-9}$  Amp,  $R_i = 46 \Omega$ ;  $\tau_0 = 4$  sec). Die in Fig. 4 dargestellten Empfänger dienen gleichzeitig als Wellenlängenmesser. Bei den beiden oberen Empfängern ist der Detektor unmittelbar in Rechteckrohre eingebaut. Der Wolframdraht  $D$  von 0,1 mm  $\varnothing$  dient gleichzeitig als Kontaktspitze und Empfangsantenne. Bei dem unteren Empfänger sitzt der Detektor am Ende einer abstimmbaren kreis-konzentrischen Lecherleitung, die bei Variation der Wellenlänge des

<sup>1</sup> Die Dipoldimensionen sind keineswegs kritisch. Bei Variation der Dipolgröße ändert sich nur die Intensität. Die Größe der günstigsten Widerstände richtet sich nach der benutzten Spannungsquelle. Versuche mit 50 Hz und 6 kV zeigten, daß mit Widerständen von 1 M $\Omega$  dieselbe Strahlungsintensität erzielt werden konnte wie mit 1000 Hz. Die Intensitätsschwankungen waren aber größer. Mit Widerständen von 2 M $\Omega$  konnte die gleiche relative Intensitätskonstanz erzielt werden. Die Strahlungsleistung betrug aber nur noch 30% der mit 1 M $\Omega$  erzielten.

Senders meist neu abgestimmt werden muß. Er gestattet aber im Gegensatz zu den oberen, die Ankoppelung des Detektors an die rechteckige Meßleitung zu variieren.

Zur Wellenlängenmessung wird einer der Empfänger so über dem Sender befestigt, daß die beiden Trichteröffnungen sich gegenüberstehen und die Empfangsantenne parallel zum Senderdipol liegt. Zieht man den Kolben *K* stetig aus dem Wellenlängenmesser heraus, so zeigt das Galvanometer abwechselnd maximale und minimale Ausschläge an.

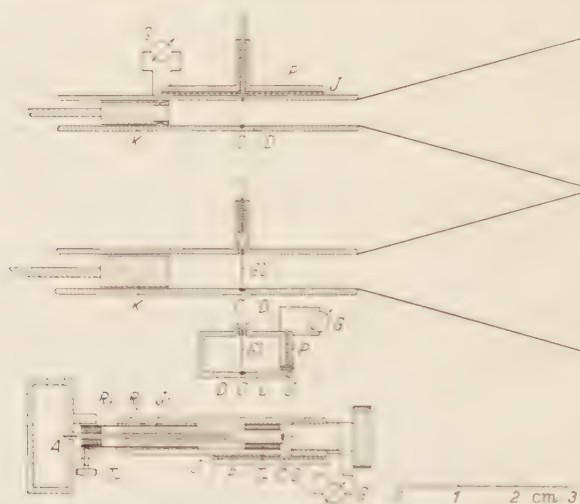


Fig. 4. Empfänger und Wellenlängenmesser. *A* Antenne; *C* Siliziumkristall; *D* Wolframdraht; *G* Galvanometer; *Gl* Glasstäbchen; *J* Glimmerisolierung; *J<sub>I</sub>* Innenleiter; *K* Kolben; *L* Gleichstromableitung; *P* Kondensatorplatte; *R<sub>1</sub>* und *R<sub>2</sub>* runde Messingrohre; *T<sub>P</sub>* Trolithisolierung. Bei der unteren Figur ist der Strich von *C* nach dem Innenleiter als leitende Verbindung (60- $\mu$ -Draht) zwischen *J<sub>I</sub>* und *P* zu betrachten.

Der Abstand zweier sukzessiver Maxima oder Minima ist gleich der halben Rohrwellenlänge  $\lambda/2$ . Die Wellenlänge  $\lambda_0$  der Strahlung im freien Raum ist dann nach der Formel

$$\lambda_0 = \frac{\lambda}{\sqrt{1 + (\lambda/\lambda_{gmn})^2}} \quad (3)$$

zu berechnen.  $\lambda_{gmn}$ , die sog. Grenzwellenlänge, ist von den Querschnittsdimensionen des Rohres abhängig<sup>1</sup>. Für  $\lambda_0 = \lambda_{gmn}$  bildet sich im Rohr eine Rohrwellen aus. Ist nun  $\lambda_0$  so klein, daß sowohl die zur längsten Grenzwellenlänge als auch die zu einer kürzeren gehörige Rohrwellen auftreten kann, so überlagern sich die beiden verschieden

<sup>1</sup> Die Formeln für  $\lambda_g$  können z. B. bei SCHÄFER-HONERJÄGER ATM V 376—6 (August 1950) entnommen werden.

langen Rohrwellen zu einem schwebungsartigen Verlauf, wie ihn Fig. 5b darstellt. Bei runden Rohren liegen die Grenzwellenlängen eng; z. B. sind die beiden längsten zum Radius 1 cm gehörigen Grenzwellenlängen 3,41 und 2,61 cm. Man würde mit einem solchen Rohr nur im Bereich  $2,61 \leq \lambda_0 < 3,41$  cm eindeutige Wellenlängenmessungen durchführen können. Beim Rechteckrohr läßt sich der nutzbare Bereich auf eine Oktave erweitern, indem man  $a > 2b$  wählt. So besitzt das für die Messungen der Fig. 6 A bis F benutzte Rohr mit den Seitenlängen  $a = 1,8$  cm und  $b = 0,6$  cm als längste Grenzwellenlängen  $\lambda_{g1,0}^H = 3,6$  cm und  $\lambda_{g2,0}^H = 1,8$  cm und damit einen nutzbaren Bereich  $1,8 \leq \lambda_0 < 3,6$  cm. Das ist der

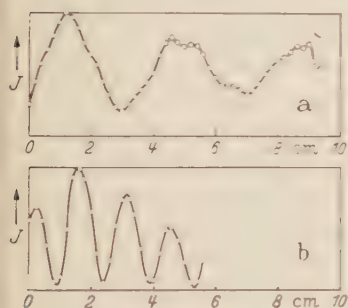


Fig. 5 a u. b.

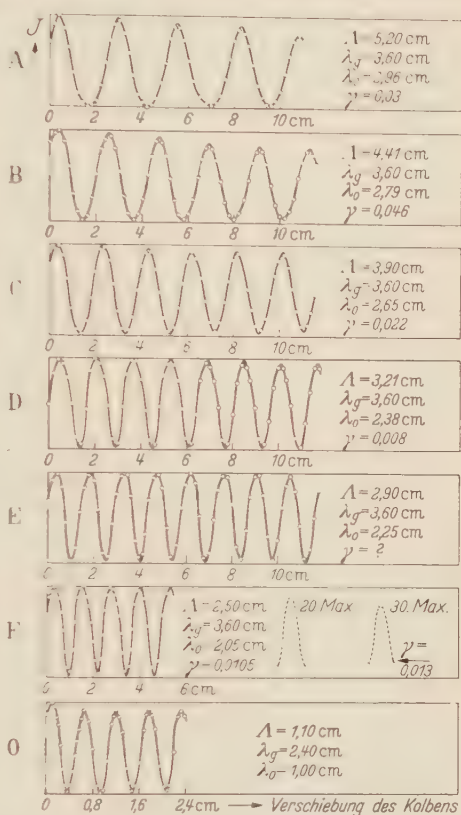


Fig. 6.

Fig. 5a u. b. Stehende Rohrwellen. a Bei mehrwelliger Strahlung, wie sie unter Verwendung nur eines Senderhohlraumes erhalten wurde. b Bei monochromatischer Strahlung aber Anregung zweier Wellentypen in einer runden Meßleitung.

Fig. 6. Messung der Rohrwellenlänge  $\lambda$  bei verschiedenen Hohlraumlängen des Senders.  $\gamma$  ist das nicht-korrigierte log. Dekrement.

Grund, weshalb für die Wellenlängenmessungen vorzugsweise Rechteckrohre verwendet wurden.

Die Fig. 6 zeigt einige Beispiele für die Messung stehender Rohrwellen im Rechteckrohr. Als Abszisse ist die Kolbenstellung im Wellenlängenmesser, als Ordinate der Galvanometerausschlag aufgetragen. Den einzelnen Kurven A bis F entsprechen verschiedene Längen der Hohlräume  $P$  und  $L$  im Sender Fig. 2. Der Lufthohlraum (Abstand  $B_1$  bis  $B_2$



in Fig. 2) wurde von 3,2 cm Länge (für  $\lambda_0 = 2,96$  cm) auf 1,28 cm (für  $\lambda_0 = 2,05$  cm) verkleinert. Die Länge des Petroleumhohlraumes  $P$  (Abstand  $K$  bis  $B_1$ ) verringerte sich dabei systematisch von 2,5 auf 1,6 cm. Der Dipol  $D$  befand sich immer ungefähr in der Mitte von  $P$ . Wie die Fig. 7 zeigt, besteht eine gute Übereinstimmung der gemessenen Wellenlängen (Meßpunkte) mit den nach der Formel (2) für einen vollständig geschlossenen Lufthohlraum gleicher Größe berechneten Wellenlängen. Für den geschlossenen Petroleumhohlraum  $\epsilon = 2,1$ ,  $c = 2,5$  cm

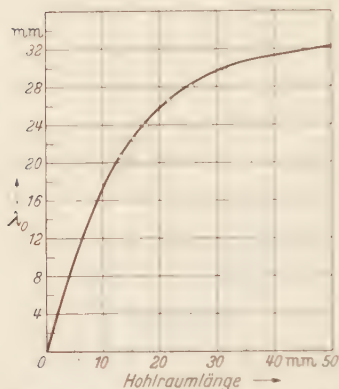


Fig. 7. Ausgezogene Kurve: Nach Formel 2 berechnete Abhängigkeit der Hohlraum-eigenwelle ( $H_{111}$ -Typ) von der Hohlraum-länge. Meßpunkte: Gemessene Wellen-länge als Funktion der Länge des Luft-hohlraumes (Abstand  $B_1$  bis  $B_2$  in Sender der Fig. 2).

errechnet sich  $\lambda_{211}^H = 2,92$  cm (gemessen 2,96 cm) und für  $c = 1,6$  cm  $\lambda_{211}^H = 2,1$  cm (gemessen 2,05 cm). Ähnlich gute Übereinstimmungen zwischen Theorie und Experiment wurden auch für die Wellenlängen von 2 bis 4 cm erzielt, von denen hier nur die Kurve für 4 cm (0 in Fig. 6) dargestellt ist.

Die Ermittlung des Dämpfungsdekrementes des Senders erfolgt ebenfalls aus den Messungen stehender Rohrwellen. Qualitativ erkennt man schon aus der geringen Intensität der Minima und dem langsamen Abfall der Maxima die kleine Dämpfung der Wellen. Ein weiterer Hinweis auf die geringe Dämpfung ist die große Interferenzlänge. Es gelang z. B. in einem 90 cm langen Rechteckrohr ( $\lambda_{211}^H = 3,6$  cm) bei einer Wellenlänge

$\lambda_0 \approx 2$  cm ( $A = 2,5$  cm) 70 Maxima nachzuweisen, dabei betrug die Welligkeit beim 70. Maximum noch etwa 20% der bei den ersten Maxima gemessenen. Die Wellengruppen müssen also im freien Raum mehr als 1,50 m lang gewesen sein. Zur quantitativen Bestimmung des log. Dekrementes wird eine von KLEMNČIĆ und CZERMAK für den BOLTZMANN Spiegel angegebene Methode auf stehende Rohrwellen übertragen<sup>1</sup>. Von der mathematisch streng durchführbaren Rechnung soll hier nur die Endformel für das log. Dekrement  $\gamma$  mitgeteilt werden.

$$\gamma = \frac{1}{m-n} \ln \frac{I_{n+1} - I_{2n+1}}{I_{m+1} - I_{2m+1}} \quad (4)$$

Dabei ist  $m > n$  und  $n = 1, 2, 3 \dots$   $m = 2, 3, 4 \dots$   $I_{nA}$  und  $I_{mA}$  sind die Intensitäten der  $n$ -ten bzw.  $m$ -ten Maxima der Interferenzkurven in

<sup>1</sup> KLEMNČIĆ u. CZERMAK: Wiedemanns Annalen **50**, 174 (1895).

Fig. 6:  $I_{2n-1}$  bzw.  $I_{2m-1}$  die der Minima. Der Bruch unter dem Logarithmus bedeutet anschaulich das Verhältnis der Welligkeiten an zwei beliebigen Stellen der Interferenzkurven.

Die in der Fig. 6 angegebenen nach Formel (4) berechneten Werte für  $\gamma$  sind aus folgenden Gründen zu groß. Die Intensität des Senders fällt im allgemeinen während der Messung etwas ab. Dieser Abfall ist nur beim 1., 20. und 30. Maximum und den entsprechenden Minima der Kurve  $F$  durch Verwendung eines Vergleichsdetektors eliminiert. Die Formel (4) setzt voraus, daß die Meßleitung keine Eigendämpfung besitzt. Erst wenn man diese eliminiert, was theoretisch näherungsweise möglich ist, erhält man bei  $F$  annähernd gleiche Werte für  $\gamma$ , wenn es aus dem 1. und 20. Maximum oder aus dem 1. und 30. Maximum berechnet wird. Es ergibt sich als korrigierter Wert  $\gamma = 0,0094$  bzw.  $0,0098$ ; also rund  $0,01$ . Zu längeren Wellen hin wächst die Eigendämpfung der benutzten Meßleitung an und damit auch die Größe der an  $\gamma$  anzubringenden Korrektur.

Die spektrale Breite der Strahlung kann mit Hilfe des FOURIER-Integrals aus der gemessenen Wellenlänge und dem log. Dekrement bestimmt werden. Für die gemessene Wellenlänge  $\lambda_0 = 2,05$  cm ( $f = 1,465 \cdot 10^{10}$  Hz) und  $\gamma = 0,01$  wird die Halbwertsbreite  $\approx 4,7 \cdot 10^7$  Hz und die Zehntelwertsbreite  $\approx 1,4 \cdot 10^8$  Hz; das ist rund  $1\%$  von  $f$ . Die Angaben  $\lambda_0 = 2,05$  cm und  $\gamma = 0,01$  besagen also, daß man es mit einer Strahlung zu tun hat, deren spektrale Intensitätsverteilung bei  $\lambda_0 = 2,05$  cm ein Maximum hat, während bei  $\lambda = 2,04$  und  $\lambda = 2,06$  cm die Intensität nur noch  $10\%$  der des Maximums beträgt. Eine sehr gute Anschauung von den geringen spektralen Breiten, die sich mit Funkensendern erzielen lassen, geben die Resonanzkurven der Fig. 8. Diese wurden mit Hilfe eines kreiskonzentrischen Resonators aufgenommen, dessen Eigenfrequenz durch Verschieben des Innenleiters geändert werden konnte. Die Breite der rechten Kurve, die mit einem 8 cm-Magnetron — also einem ungedämpften Sender — aufgenommen wurde, stellt ein Maß für die Eigendämpfung des Resonators dar. Die darüber hinausgehende Verbreiterung der linken Kurven ist daher auf die Dämpfung des Funkensenders zurückzuführen. Als Strahlungsquelle wurde hier der in den Physikalischen Blättern<sup>1</sup> beschriebene Demonstrationssender benutzt, nachdem 2 Blenden gemäß Fig. 2 eingebaut worden waren.

Über die Leistung des Senders können aus den Messungen mit Detektoren keine absoluten Angaben gemacht werden. Ein Vergleich des Funkensenders mit dem 8 cm-Magnetronsender unter Benutzung

<sup>1</sup> ANDERS, H.: Diplom-Arbeit Frankfurt a. M. 1948. — Phys. Blätter 1949, H. 7. — LUDENIA, W.: Elektr. Nachr.-Techn. 29, H. 1/2 (1942).

des gleichen Detektors und unter möglichst gleichen Ankopplungs- und Anpassungsbedingungen ergaben bei 9,5 cm Wellenlänge etwa die doppelten, bei 5,4 cm Wellenlänge etwa halb so große Ausschläge wie sie mit dem Magnetron erzielt wurden. Im Bereich von 3 bis 2 cm Wellenlänge wurden Detektorströme von  $10^{-4}$  bis  $10^{-5}$  Amp gemessen. Unterhalb von 2 cm waren die Ausschläge kleiner; sie betrugen aber selbst bei 1 cm Wellenlänge noch 50 bis 80 mm bei 1 m Skalenabstand. Wiederholt durchgeführte Registrierungen des Galvanometerausschlags

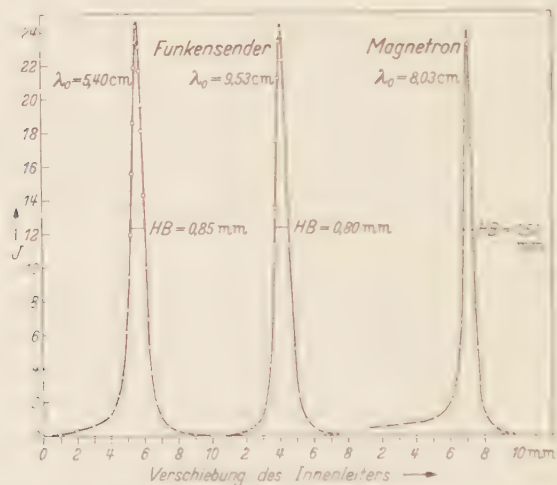


Fig. 8. Resonanzkurven mit einem kreiskonzentrischen Resonator aufgenommen. Die Breite der rechten, mit einem ungedämpften Sender (Magnetron) gemessenen Kurve ist ein Maß für die Eigendämpfung des Meßresonators. Die zusätzliche Verbreiterung der linken Kurven (Funkensender als Strahlungsquelle) wird durch die Dämpfung des Funkensenders hervorgerufen.

zeigen, daß die Senderintensität etwa proportional zur Betriebsdauer abfällt. In 5 min beträgt der Abfall 3 bis 5%. Er wird kleiner, wenn der Sender dieselbe Zeit mit Unterbrechungen betrieben oder wenn mit strömendem Petroleum gearbeitet wird. Der Intensitätsabfall ist auf den Abbrand des Dipols zurückzuführen. Man erhält wieder die Anfangsintensität, wenn die Länge der Hauptfunkenstrecke entsprechend verkleinert wird. Auf diese Weise ist ein wochenlanger Betrieb mit demselben Dipol möglich. Ein Galvanometer von nicht zu kleiner Schwungsdauer zeigt keine plötzlichen Schwankungen des Ausschlags an, so daß sich alle Abstimmungen auf maximale Intensität gut durchführen lassen. Messungen, die sich auf die Bestimmung von Wellenlängen zurückführen lassen, sind ohne weiteres durchführbar. Kommt es jedoch auf genaue Intensitätsangaben an, so muß der geringe Abfall der Strahlungsintensität durch Vergleichs- oder Nullmethoden eliminiert werden.

Gegenüber älteren Funkensendern für Zentimeterwellen sind mit dem hier entwickelten mit der geringen Bandbreite seiner Strahlung, der stetig variierbaren Frequenz und dem reproduzierbaren Zusammenhang zwischen Wellenlänge und Senderkonstruktion Fortschritte erzielt worden. Vergleicht man den Funkensender mit ungedämpften Generatoren, so sind seine wesentlichsten Nachteile die größere spektrale Breite und die geringere Energiekonstanz. Während aber die in Amerika meist benutzten Klystrons nur eine Frequenzvariation von etwa 10% ermöglichen, kann mit dem Funkensender in einfacher Weise mehr als eine Oktave überstrichen werden. Wie Messungen zur Bestimmung der optischen Konstanten von Dipolflüssigkeiten zeigen, die zur Zeit im hiesigen Institut mit diesem Sender durchgeführt werden, ist er für diese Zwecke gut geeignet. Grundsätzlich wird der Sender immer dann Verwendung finden können, wenn es nicht gerade auf sehr hohes Auflösungsvermögen ankommt.

Herrn Prof. Dr. M. CZERNY danke ich für die Bereitstellung von Institutsmitteln und sein reges Interesse an dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. DÄNZER und Herrn Dozent Dr. HONERJÄGER für wertvolle Aussprachen und Herrn Diplomphysiker MECKBACH für die Hilfe bei den Vergleichsmessungen mit dem Magnetronsender.

*Frankfurt a. M.,* Physikalisches Institut der Universität.



## Ergänzungen zur Theorie des HCl-Moleküls.

Von

J. I. HORVÁTH, Debrecen (Ungarn).

(Eingegangen am 21. November 1950.)

Es wird die Bindungsenergie des HCl Moleküls mit einer ursprünglich von GOMBÁS und NEUGEBAUER herrührenden Methode neu berechnet. Die Methode setzt die Bindungsenergie aus der klassischen Ionenwechselwirkung und der Polarisationsenergie zusammen. Dann werden für die Berechnung der Polarisationsenergie ein neues Verfahren angegeben. Die Polarisationsenergie des Moleküls wird nämlich aus den Polarisationsenergien der einzelnen geschlossenen Elektronenschalen des Chloranions additiv zusammengesetzt, denn wir haben sehr verschiedene Werte für die Polarisierbarkeiten der einzelnen Schalen, deren Kenntnis die Methode benötigt.

### Einleitung.

Abgesehen von einer älteren Arbeit von M. BORN und W. HEISENBERG<sup>1</sup> haben sich I. G. KIRKWOOD<sup>2</sup> bzw. P. GOMBÁS und TH. NEUGEBAUER<sup>3</sup> mit der Theorie des HCl-Moleküls beschäftigt. Die letztgenannten Autoren haben das HCl-Molekül mit Hilfe der für das Chloranion durch HARTREE<sup>4</sup> angegebenen numerischen Eigenfunktionen und mit Berücksichtigung der höheren Näherungen der Polarisationsenergie berechnet. In einer früheren Arbeit<sup>5</sup> haben wir die Konstanten, insbesondere die Bindungsenergie des Moleküls mit dieser Methode, aber mit HARTREE-FOCKschen Eigenfunktionen<sup>6</sup> ermittelt. Jetzt mochten wir die Berechnung der Polarisationsenergie näher besprechen um die Methode der Berechnung der Bindungsenergie zu verbessern.

§ 1. Wir gehen bei unseren Rechnungen vom Ionenmodell aus und betrachten das Molekül, in nullter Näherung, bestehend aus einem Proton und einem Chloranion. Die Bindungsenergie setzt sich in unserem Fall aus zwei Teilen zusammen. Erstens dringt das Proton infolge der elektrostatischen Anziehung in die Wolke des Cl<sup>-</sup>-Ions ein, wodurch dann der Kern desselben von seiner Elektronenwolke immer weniger abgeschirmt sein wird, und zweitens polarisiert das Proton die Elektronenwolke des negativen Cl<sup>-</sup>-Ions, wobei das Feld des Protons im fraglichen

<sup>1</sup> BORN, M., u. W. HEISENBERG: Z. Physik **23**, 388 (1924).

<sup>2</sup> KIRKWOOD, I. G.: Phys. Z. **33**, 259 (1932).

<sup>3</sup> GOMBÁS, P., u. TH. NEUGEBAUER: Z. Physik **92**, 375 (1934).

<sup>4</sup> HARTREE, D. R.: Proc. roy. Soc., Lond. A **141**, 282 (1933).

<sup>5</sup> HORVÁTH, J. I.: Experientia **4**, 256 (1948).

<sup>6</sup> HARTREE, D. R., u. W. HARTREE: Proc. roy. Soc., Lond. A **156**, 45 (1936).

Gebiet sehr stark inhomogen wird. Wir müssen den Gleichgewichtszustand berechnen, der unter der Wirkung dieser beiden Kräfte entsteht.

Der von der ersten Wechselwirkung herrührende Energieanteil, der auch als die klassische Ionenwechselwirkung genannt werden kann, wird im folgenden mit  $E_i$  bezeichnet:

$$E_i = \frac{z}{\delta} - \left\{ \frac{1}{\delta} \int_0^{\delta} U(\varrho) d\varrho + \int_{\delta}^{\infty} \frac{U(\varrho)}{\varrho} d\varrho \right\}. \quad (1)$$

Hier wird die Kernladung des Cl-Ions mit  $z$ , und der Protonenabstand von dem Chlorkern (in atomaren Einheiten) mit  $\delta$  bezeichnet und endlich wird durch

$$U(\varrho) = 4\pi \varrho^2 n(\varrho) \quad (2)$$

definiert<sup>1</sup>, wo  $n(\varrho)$  die Elektronendichte bedeutet, welche aus den HARTREE-FOCKSchen Tabellen entnommen werden kann.

Zur Berechnung der Polarisationsenergie haben wir die wohlbekannte Formel der zweiten störungstheoretischen Näherung benutzt:

$$E_p = - \sum \frac{H_1(s, s') \cdot H_1(s', s)}{h \nu(s, s')}, \quad (3)$$

wo

$$H_1(s, s') = \int \psi_s^* V \psi_{s'} d\tau \quad (4)$$

ist und  $V$  die Störungsfunktion:

$$V = \frac{1}{\sqrt{\delta^2 + \varrho^2 - 2\delta\varrho \cos\vartheta}} - \frac{1}{\delta} \quad (5)$$

bedeutet.

Nach einer einfachen matrizentheoretischen Umformung kann man  $E_p$  in der Form:

$$E_p = - \frac{H_1^2(s, s) - H_1(s, s)^2}{h \bar{\nu}} \quad (6)$$

schreiben, wo

$$H_1^2 = \int \psi_s^* V^2 \psi_s d\tau \quad (7)$$

und

$$H_1 = \int \psi_s^* V \psi_s d\tau \quad (8)$$

sind. In (6) haben wir, nach dem Verfahren von GOMBÁS und NEUGEBAUER, statt der im Nenner auftretenden einzelnen Eigenfrequenzen einen Mittelwert derselben eingeführt, den wir mit  $\bar{\nu}$  bezeichnen, und der aus der Polarisierbarkeit des Ions — die ja empirisch<sup>2</sup> oder theoretisch<sup>3</sup> bekannt ist — folgendermaßen berechnet werden kann<sup>4</sup>. Die

<sup>1</sup> HARTREE, D. R., u. W. HARTREE: l. c.

<sup>2</sup> PAULING, L.: Proc. roy. Soc., Lond. A **114**, 181 (1927).

<sup>3</sup> GOMBÁS, P.: Z. Physik **122**, 497 (1944).

<sup>4</sup> NEUGEBAUER, TH., u. P. GOMBÁS: Z. Physik **89**, 480 (1934); **90**, 693 (1934).

Polarisierbarkeit wird im homogenen Felde durch die Formel:

$$\alpha = 2 \sum \frac{P(s s')}{h \nu(s s')} \quad (9)$$

definiert, wo

$$P(s s') = \int \psi_s^* \{ \sum e z \} \psi_{s'} d\tau \quad (10)$$

ist.

Den Zähler von (9) können wir ganz analog wie in (3) umformen und im Nenner führen wir jetzt einen gewissen Mittelwert der Frequenz ein, den wir so wählen werden, daß wir aus (9) den richtigen Wert der Polarisierbarkeit erhalten:

$$\alpha = \frac{2 P^2(s s)}{h \bar{\nu}}, \quad (11)$$

wo

$$P^2(s s) = \int \psi_s^* \{ \sum e z \}^2 \psi_s d\tau \quad (12)$$

ist.

§ 2. Wohlbekannterweise wird die Polarisierbarkeit eines Ions, nach einem Resultat der Quantenchemie, aus den Polarisierbarkeiten der einzelnen Elektronenschalen additiv zusammengesetzt<sup>1</sup>. Weiterhin erhalten wir für die Polarisierbarkeit eines negativen Ions, infolge der Lockerheit der Elektronenwolke, immer einen viel größeren Wert, als für dieselbe Größe bei positiven Ionen. Die Polarisierbarkeit des Chloranions, die wir im homogenen Felde messen, gibt im wesentlichen die Polarisierbarkeit der M-Schale des Ions an, denn die Polarisierbarkeit der L-Schale, die einem siebenfach ionisierten positiven Chloratom entspricht, ist vernachlässigbar klein. Wir haben natürlich dazu keinen empirischen Wert, doch kann die Polarisierbarkeit des  $\text{Cl}^-$  Ions durch die BORN-HISENBERGSCHE Formel<sup>2</sup>, die im allgemeinen die empirischen Werte gut approximiert, extrapoliert werden und wir erhalten dafür  $0,00185 \cdot 10^{-24}$  CGS-Einheiten, welche neben der Polarisierbarkeit des Chloranions, die  $3,66 \cdot 10^{-24}$  CGS-Einheiten beträgt<sup>3</sup>, vernachlässigt werden können.

Diese Approximation scheint aber nur in dem Fall einer äußeren Polarisationswirkung (z.B. ein homogen elektrisches Feld) gültig sein, wo die L-Schale des Ions durch die M-Schale desselben zentralsymmetrischerweise abgeschirmt ist. Wenn wir aber die Polarisationsenergie des Chlorwasserstoffmoleküls berechnen wollen, kann die Gültigkeit dieser Idee bezweifelt werden. Die Polarisation der Elektronenwolke des Ions rührt nämlich von dem Proton her, das tief in die Elektronen-

<sup>1</sup> HELLMANN, H.: Einführung in die Quantenchemie, S. 178. Leipzig: Franz Deuticke 1937.

<sup>2</sup> L.C.

<sup>3</sup> PAULING, L.: Proc. roy. Soc., Lond. A **114**, 181 (1927).

wolke des Ions eindringt und infolgedessen kann seine Polarisationswirkung auf die L-Schale, die durch die M-Schale nicht mehr genügend abgeschirmt wird, nicht vernachlässigt werden.

Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen, haben wir die Polarisationsenergie des HCl-Moleküls neu berechnet. Die Störungsfunktion haben wir, der GOMBÁS-NEUGEBAUERSchen Methode gemäß, nach Kugelfunktionen entwickelt und vermittle elementaren Rechnungen auf einige wohlbekannte Relationen der Kugelfunktionen Rücksicht nehmend für die in (6) vorkommenden Matrizenlemente die folgenden Formeln hergeleitet:

$$H_1 = \begin{cases} 0 & \varrho < \delta \\ \int_{\delta}^{\infty} \frac{1}{\varrho} U(\varrho) d\varrho - \frac{1}{\delta} \int_{\delta}^{\infty} U(\varrho) d\varrho & \varrho > \delta \end{cases} \quad (13)$$

bzw.

$$H_1^2 = \begin{cases} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2u+1} \cdot \frac{1}{\delta^{2u+2}} \int_0^{\delta} \varrho^{2u} U(\varrho) d\varrho & \varrho < \delta \\ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2u+1} \cdot \delta^{2u} \int_{\delta}^{\infty} \frac{U(\varrho)}{\varrho^{2u+2}} d\varrho - \frac{2}{\delta} \int_{\delta}^{\infty} \frac{U(\varrho)}{\varrho} d\varrho + \frac{1}{\delta^2} \int_{\delta}^{\infty} U(\varrho) d\varrho & \varrho > \delta \end{cases} \quad (14)$$

und endlich per definitionem:

$$P^2 = \frac{1}{3} \int_{\delta}^{\infty} \varrho^2 U(\varrho) d\varrho. \quad (15)$$

Durch diese Formeln haben wir die Polarisationsenergie für die M- und L-Schale einzeln berechnet, indem wir für die Elektronendichte im ersten Fall die Dichte der in der M-Schale, im zweiten Fall die Dichte der Elektronen in der L-Schale eingesetzt haben. Bezeichnen wir die so erhaltenen Polarisationsenergien mit  $E_p^M$ , bzw.  $E_p^L$ . Die Polarisierbarkeit setzt sich aus den Polarisierbarkeiten der einzelnen Schalen additiv zusammen, die ganze Polarisationsenergie ist also

$$E_p = E_p^M + E_p^L. \quad (16)$$

§ 3. Die Resultate unserer Rechnungen fassen wir in der Tabelle 4 zusammen. Diese Dissoziationsenergie ist gemäß der Tabelle gleich  $0,43479 e^2/a_H = 11,82$  eV, welcher Wert noch ein wenig korrigiert werden kann. Die Polarisationsenergie haben wir nämlich nur bis zum dritten Gliede berechnet. Die aufeinanderfolgenden Glieder der Reihenentwicklung nehmen angenähert im Verhältnis von  $1/3, 1/2, 3/5, \dots$  ab und so wollen wir, nach GOMBÁS und NEUGEBAUER, unser Resultat noch mit einer ähnlichen unendlichen geometrischen Progression ergänzen, deren



Tabelle 1.

$\delta$	$-E_t$	$-E_p^M$	$-E_p^L$	$-E$
2,0	0,091 10	0,335 35	0,000 14	0,426 59
2,2	0,179 60	0,255 10	0,000 09	0,434 79
2,4	0,233 00	0,191 98	0,000 06	0,424 04
2,6	0,255 98	0,144 43	0,000 05	0,400 46
2,8	0,265 93	0,108 91	0,000 03	0,374 87

Quotient durchschnittlich das geometrische Mittel der obenstehenden Verhältnisse ist. Wir erhalten somit für das Minimum  $0,466\,39\,e^2\,a_H = 12,6881\,\text{eV}$ . Die Polarisationsenergie der L-Schale ( $E_p^L$ ) haben wir nicht korrigiert.

§ 4. Wir haben die Energie berechnet und oben als Dissoziationsenergie bezeichnet die notwendig ist, um das Proton in das Unendliche zu entfernen. Der Dissoziationswert, der aus spektroskopischen Daten bekannt ist, gibt die Energie, die den Chlorwasserstoff in das Chlor- und Wasserstoffatom dissoziiert. Den vorher erwähnten Energiewert können wir daher mit Hilfe des folgenden Kreisprozesses mit der Erfahrung vergleichen. Wir gehen von einem aus einem Chloratom, einem Elektron und einem Proton gebildeten System aus. Mit dem Wasserstoffatom vereinigen wir das Elektron, wobei die Ionisierungsenergie des H frei wird. Das so gewonnene Wasserstoffatom setzen wir dann mit dem Chloratom zu Chlorwasserstoff zusammen, dabei wird die Dissoziationsenergie frei. Jetzt entfernen wir das Proton ins Unendliche; die dazu nötige Energie haben wir schon berechnet. Endlich nehmen wir das Elektron von dem negativen Chlorion weg, dazu ist eine der Elektronaffinität des Chlors entsprechende Energie erforderlich, und damit ist der Kreisprozeß geschlossen.

Da wir somit alle in unseren Kreisprozeß eingehenden Werte kennen, so können wir die theoretisch berechneten Werte mit dem aus dem Kreisprozeß folgenden Wert  $14,19\,\text{eV}$  vergleichen. In unserer früheren Arbeit, wo wir die Rechnungen mit Hilfe der in den HARTREE-FOCKschen Tabellen angegebenen Eigenfunktionen durchgeführt haben, verbesserten wir das mit HARTREEschen Eigenfunktionen berechnete GOMBÁS-NEUGEBAUERSche Resultat ( $11,68\,\text{eV}$ ), welches sich um  $17,68\%$  zu hoch ergibt, zu  $16,03\,\text{eV}$  welches um  $11,51\%$  zu tief ausfällt. Jetzt haben wir es noch um einige Prozent verbessert. Wir erhielten nämlich für die Dissoziationsenergie den Wert  $12,6771\,\text{eV}$ , der sich um  $10,64\%$  kleiner als der empirisch berechnete erweist.

Nun wollen wir bemerken, daß die Stelle des Minimums, die gleichzeitig den stabilen Kernabstand angibt, wie aus den Tabellen 1 ersichtlich, sich bei  $2,2$  atomare Einheiten befindet. Dieser Wert entspricht  $1,1642\,\text{\AA}$ . Für den spektroskopischen Wert ergibt sich  $1,3154\,\text{\AA}$ . Wir

haben also ein um 11,40%, von dem empirischen verschiedenes Ergebnis erhalten.

Die hier angegebene Korrektur, nach der die Polarisationsenergie für die verschiedenen Schalen einzeln berechnet wird, scheint wichtig zu sein, trotz der Kleinheit von  $E_p^L$ . Die so berechnete Polarisationsenergie ( $E_p^M + E_p^L$ ) ergibt sich nämlich größer als die früher berechnete, was seinen Grund in der Definition der in (6) eingeführten Mittelfrequenz hat. Die Berechnung der Polarisationsenergie zeichnet sich in prinzipieller Hinsicht durch mehrere Konsequenzen aus, da sie sich den wirklichen Tatsachen weitgehenderweise anpaßt. Die numerische Korrektur erweist sich endlich für höhere Halogeniden (HBr, HJ), wo das Proton in die Elektronenwolke des Ions relativ noch tiefer eindringt, viel wichtiger.

Die Eigenschaften der Wasserstoffhalogeniden werden durch das GOMBÁS-NEUGEBAUERsche Modell, trotz der Einfachheit ihrer Grundidee, sehr durchsichtlich und für numerische Rechnungen weitgehend bequem dargestellt. Nach den hier angegebenen Ergänzungen ergibt sie sich auch numerisch befriedigend genug. Doch, wie darauf selbst von GOMBÁS und NEUGEBAUER hingewiesen worden war, sieht man es sehr leicht ein, daß durch die angewandte Rechenmethode nichts weiter erreicht werden kann und keine Verfeinerung ohne eine grundlegende Umgestaltung des Modells möglich zu sein scheint. Erstens sind uns nämlich die verwendeten Werte der Polarisierbarkeit und selbst die Eigenfunktionen des Chloranions nicht mit größerer Genauigkeit bekannt. Zweitens gibt unsere Rechenmethode die Polarisation der Elektronenwolke, trotz der eingeführten Modifikationen, nicht ganz treu wieder. Jeder elementare Teil der Ladungswolke wird bekanntlich im homogenen Felde, in der Richtung des Feldes verschoben, was rechnerisch mit besserer Approximation berücksichtigt werden kann. Im inhomogenen Felde, wie bei uns, kommt aber nach der Verrückung die Ladung an einen solchen Orte, wo die Feldstärke größer ist; von dieser größeren Feldstärke resultiert jetzt eine zusätzliche Verschiebung usw. Dieser Tatbestand erklärt die Diskrepanz zwischen der berechneten und experimentell beobachteten Dissoziationsenergie.

Ich möchte Herrn Prof. G. BRIEGLEB und gleichfalls Herrn Privatdozent TH. NEUGEBAUER für ihr Interesse und für ihre Diskussionen meinen besten Dank ausdrücken. Fräulein I. LENTEI und Herrn A. O. ANTAL danke ich, daß sie freundlicherweise einen großen Teil der numerischen Rechnungen durchgeführt haben.

*Debrecen*, Institut für theoretische Physik der Universität.

# Spektrum und Struktur kristalliner Europiumsalze.

## I. Europiumchlorid $\text{EuCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .

Von

K. H. HELLWEGE und H. G. KAHLE.

Mit 11 Figuren im Text.

(Eingegangen am 16. November 1950.)

1. Das Absorptionsspektrum des Kristalls wird mit großer Dispersion ( $1 \text{ \AA/mm}$ ) aufgenommen und theoretisch analysiert. — 2. Es wird dann und nur dann volle Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erzielt, wenn die Punktsymmetrie der  $\text{Eu}^{+++}$ -Ionen im Gitter  $C_2$  ist. Die Plätze aller  $\text{Eu}^{+++}$ -Ionen sind energetisch gleichwertig. — 3. Aus der vollständigen Aufspaltung der Terme in  $2J + 1$  Komponenten werden an Hand der Störungstheorie die reellen Matrixelemente (Mittelwerte über die Elektronenbewegung) der elektrischen Kristallfeldenergie bestimmt. Aus ihrer Temperaturabhängigkeit wird auf starke Anisotropie der thermischen Kontraktion des Kristalles geschlossen. — 4. Aus der Intensität der magnetischen Dipolstrahlung werden die Phase eines komplexen Matrixelementes und die Lage der strahlenden magnetischen Dipole relativ zur Indikatrix in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. — 5. Bei Abkühlung verschieben sich alle Linien stark nach rot. Die Verschiebung der Termschwerpunkte ist für die Komponenten eines Multipletts konstant. — 6. Als Anhang wird eine Methode zur Bestimmung der Indikatrixachsen eines monoklinen Kristalls aus der Polarisation der Absorption angegeben.

### 1. Einleitung.

Wegen der Schärfe ihrer Spektren sind die Salze der Seltenen Erden bekanntlich besonders günstige Versuchsobjekte bei der Untersuchung der Wechselwirkung von Elektronentermen und Kristallgitter. Solange man sich nicht für den Einfluß der Gitterschwingungen, sondern nur für die Wirkung des statischen elektrischen Kristallfeldes interessiert, ist das Europium wieder die günstigste Seltene Erde<sup>1</sup>. Deshalb ist es auch kein Zufall, daß die erste theoretische Analyse eines Kristallspektrums an einem Europiumsalz, dem Bromat  $\text{Eu BrO}_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  gelungen ist<sup>2, 3</sup>. Jedoch ist gerade das Bromat ein ziemlich schwieriger Fall, da der Kristallbau sehr kompliziert ist und sich zudem mit der Temperatur ändert<sup>3</sup>. Es war daher wünschenswert, das Spektrum des  $\text{Eu}^{+++}$ -Ions auch noch in anderen Kristallgittern zu untersuchen.

<sup>1</sup> HELLWEGE, K. H.: Ann. Phys. (5) **40**, 529 (1941).

<sup>2</sup> HELLWEGE, K. H.: Göttinger Nachr. math.-physik. Kl. **1947**, 58. — Naturwiss. **34**, 225 (1947).

<sup>3</sup> HELLWEGE, K. H., u. H. G. KAHLE: Z. Physik **129**, 85 (1951).

## 2. Substanz und experimentelle Hilfsmittel.

a) *Substanz.* Europiumsalze genügender Reinheit sind selten und kostbar. Wir sind daher Herrn Prof. MARSH in Oxford, der uns bereitwillig einen Einkristall des Chlorids  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  leihweise zur Verfügung stellte, zu großem Dank verpflichtet.

Der Kristall ist monoklin<sup>1</sup>, die Struktur ist unseres Wissens nicht bekannt. Der uns überlassene Einkristall von  $5 \times 5 \times 2,5 \text{ mm}^3$  Volumen war „aus einem kissenförmigen Kristall herausgeschnitten“ worden.

Da die Substanz außerordentlich hygroskopisch ist, befand sich der Kristall im Innern eines zugekitteten, würfelförmigen Glaskästchens von

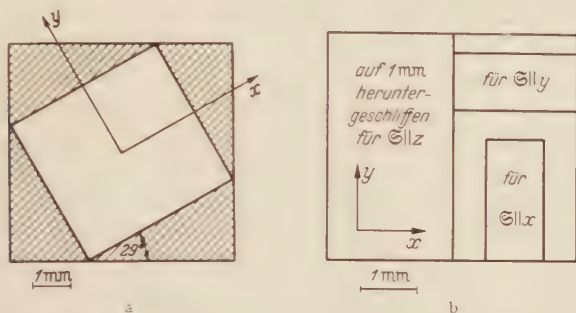


Fig. 1a u. b. Zerschneiden des ursprünglichen (schraffierten) Kristalls. a Orientierung zu den Indikatrixachsen  $x$  und  $y$ . b Herstellung dünnerer Plättchen für die Bestimmung der  $f$ -Werte.

1 cm Kantenlänge. Bei den Absorptionenaufnahmen bei Zimmertemperatur blieb der Kristall in diesem Gefäß unter Luftabschluß. Er war so gehaltert, daß er von drei aufeinander senkrechten Richtungen her durchstrahlt werden konnte. Es war jedoch gelegentlich nötig, den Kristall herauszunehmen und zu zerschneiden, und zwar zunächst gemäß Fig. 1a, da er parallel zu  $x$  bzw.  $y$  durchstrahlt werden mußte, später weiter gemäß Fig. 1b, um Kristallplättchen genügend geringer Schichtdicke zu erhalten, in denen die Absorption nicht zu stark für die Photometrie der Linien war. Das Zerschneiden bzw. Abschaben geschah mit Rasierklingen, wobei der Kristall mit spitzen Pinzetten gehalten wurde. Da er sich dabei auflösen begann, mußte sehr schnell gearbeitet werden, und es kann weder für ganz genaue Orientierung noch für ganz genaue Planparallelität und Schichtdickenwerte der schließlich erhaltenen Kriställchen garantiert werden. Selbst während der für die Dickenmessung mittels eines ZEISSschen Dickenmessers und für das Wiedereinsetzen in das Glaskästchen erforderlichen Zeit beschlug sich der Kristall stark, so daß ein Abtupfen, d.h. eine Änderung der Schichtdicke unvermeidlich war. Diese Tatsachen machen sich besonders bei

<sup>1</sup> PABST, A.: Amer. J. Sci. (5) **22**, 426 (1931); bestimmt an den benachbarten Seltenen Erden.



der Bestimmung der  $f$ -Werte der einzelnen Linien als Fehlerquellen bemerkbar, so daß die unten angegebenen  $f$ -Werte nur bis auf  $\pm 10\%$  sicher sind.

Die Hygroskopizität verhinderte auch die systematische Untersuchung bei tiefen Temperaturen. Es wurde nur in normal siedender flüssiger Luft und bei 59 °K je eine Aufnahme gemacht (Fig. 3 und 4) und ferner durch weiteres Abpumpen der Luft festgestellt, daß sich bis hinab zu etwa 55 °K das Spektrum nur verschiebt, aber keine Strukturänderung wie beim Bromat<sup>1</sup> erleidet.

*b) Spektroskopische Verfahren.* Die spektroskopische Anordnung war dieselbe wie bei HELLWEGE<sup>2</sup>: 6 m Konkavgitter in erster oder zweiter Ordnung (Dispersion 2 Å/mm oder 1 Å/mm bei stigmatischer Abbildung durch einen Kalkspat, d.h. Erzeugung zweier senkrecht zueinander linear polarisierter Spektren übereinander. Die Wellenlängen wurden unter dem Meßmikroskop gegen das Spektrum des Fe-Bogens vermessen. Ferner wurden die Absorptionskonstanten durch photographische Photometrie (HANSENSche Stufenblende und Mikrophotometer von ZEISS) bestimmt und die Gesamtaborptionen der einzelnen Übergänge ausplanimetriert. Hieraus wurden die  $f$ -Werte nach den Formeln<sup>3</sup> für anisotrope Körper berechnet. Einzelheiten hierzu siehe im Anhang (Ziffer 7). Das Emissionsspektrum wurde nicht untersucht.

*c) Temperaturbäder.* Die Temperaturen wurden zwischen 88 °K und 58 °K wie bei HELLWEGE<sup>2</sup> durch Abpumpen flüssiger Luft erzeugt und durch Kompensation mittels eines Fe-Konstantan-Thermoelements gemessen. Bei den Absorptionsaufnahmen befand sich der Kristall im Innern der Kühlflüssigkeit, und zwar durch Urtedern gehalten über einer Blendenöffnung in einem dünnen Messingblech. Die Temperatur dieses Bleches wurde gemessen. Bei der schwachen Absorption des Kristalls und seinem guten Wärmekontakt mit der Kühlflüssigkeit kann die gemessene Temperatur ohne großen Fehler mit der Temperatur des Kristalls identifiziert werden.

### 3. Experimentelle Ergebnisse.

Schon die ersten Aufnahmen an dem ursprünglich tafelförmigen Kristall zeigten ein bemerkenswertes Ergebnis: Bei senkrechter Einstrahlung parallel zur kürzesten Kristallkante ( $z$ -Richtung, Fig. 1a) fehlten einige Linien im Spektrum, die bei Einstrahlung parallel zu den beiden langen Kristallkanten mit großer Intensität auftraten. Ihnen mußten als Lichtquellen also Dipole zugeordnet werden, die streng

<sup>1</sup> HELLWEGE, K. H., u. H. G. KAHLE: Z. Physik **129**, 85 (1951).

<sup>2</sup> HELLWEGE, A.-M., u. K. H.: Z. Physik **127**, 334 (1950).

<sup>3</sup> HELLWEGE, K. H.: Z. Physik **121**, 588 (1943), Gl. (52a, b, c).

senkrecht auf der Kristallplatte standen. Nach der Theorie<sup>1</sup> müssen in monoklinen Kristallen die strahlenden Dipole entweder in der kristallographischen  $b$ -Achse oder irgendwie in der dazu senkrechten Ebene liegen. Dadurch war gesichert, daß die  $b$ -Achse parallel zur  $z$ -Achse lag. In diese Achse fallen aus Symmetriegründen eine Achse der Indikatrix und eine Achse des Absorptionsellipsoids. Die beiden andern Achsen jedes der beiden Ellipsoide sind in der auf  $b$  senkrechten Ebene nicht mehr durch Symmetrieelemente festgelegt. Sie zeigen Dispersion, d.h. ihre Lage hängt von der Wellenlänge des Lichtes ab. Außerdem fallen die Achsen des Absorptionsellipsoids nicht mit denen der Indikatrix zusammen<sup>2</sup>. Die Achsen der Indikatrix wurden auf folgende Weise bestimmt: Bei Drehung der Kristallplatte um die  $z$ -( $=b$ )-Achse während der Einstrahlung parallel zu dieser Achse ( $\Xi \parallel z \parallel b$ ) ändern sich die Intensitäten einer jeden Spektrallinie in den beiden durch den Kalkspat entworfenen horizontal bzw. vertikal linear polarisierten Spektren. Vollständige Auslöschung einer Linie in einem der beiden Spektren war bei keiner Stellung zu erreichen. Die Stellung des Kristalls, bei welcher jede<sup>3</sup> Linie in *einem* Spektrum möglichst stark, im *andern* möglichst schwach erschien, wurde fixiert. Dann liegen, wie die im Anhang (Ziffer 7) wiedergegebene Rechnung zeigt, die gesuchten Indikatrixachsen ( $x, y$ -Achsen) des Kristalls parallel zu den beiden Schwingungsrichtungen des für die Trennung in zwei polarisierte Spektren benutzten Kalkspats. Sie schlossen einen Winkel von  $\sim 30^\circ$  mit den beiden langen Kristallkanten ein. Eine orthoskopische und konoskopische Untersuchung<sup>4</sup> im unzerlegten Licht ergab ebenfalls eine Indikatrixachse ( $z$ -Achse), senkrecht auf der Kristallplatte, während die beiden anderen ( $x, y$ -Achsen) einen, mit unserem Wert ausgezeichnet über einstimmenden, Winkel von  $29^\circ$  mit den Kristallkanten bildeten.

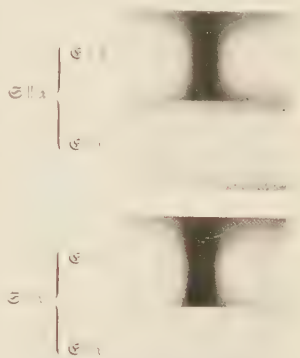


Fig. 2. Übergang  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$  bei Zimmertemperatur. 6 m-Konkavgitter, zweite Ordnung, photographisches Positiv. Scheiteldicke 4 mm.  $\odot$  Strahlvektor;  $\oplus$  elektrischer Vektor der eingestrahnten Lichtwelle;  $x, y, z$  Indikatrixachsen gemäß Fig. 1a und Fig. 5. Die Linie wird bei  $\Xi \parallel z$  nicht absorbiert.

<sup>1</sup> HELLWEGE, K. H.: Ann. Phys. (6) **4**, 95, 127 (1948). — Z. Physik **119**, 325 (1942).

<sup>2</sup> Siehe etwa F. PÖCKELS: Lehrbuch der Kristalloptik, Leipzig 1906, oder G. SZIVESSY: Kristalloptik in Handbuch der Physik, Bd. XX.

<sup>3</sup> Eine Dispersion war bei der verhältnismäßig geringen Genauigkeit dieser Methode nicht feststellbar.

<sup>4</sup> Wir sind wieder Herrn Prof. H. SCHUMANN vom Sedimentpetrographischen Institut für seine oft bewiesene Hilfsbereitschaft zu großem Dank verpflichtet.

Parallel zu diesen Achsen wurde gemäß Fig. 1a die nichtschraffierte Kristallplatte aus der ursprünglichen Platte herausgeschnitten, damit der Kristall parallel zu allen 3 Indikatrixachsen bei senkrechter Inzidenz durchstrahlt werden konnte.

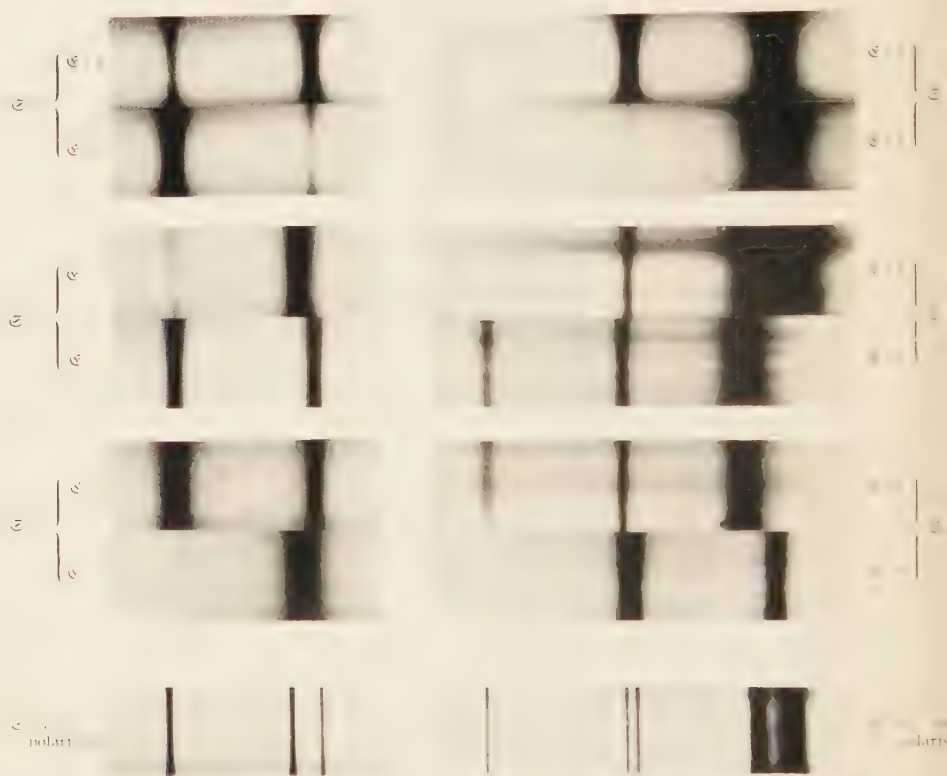


Fig. 2. Spektren der Übergänge  $^7I_0 \rightarrow ^5D_{0,1,2}$  bei verschiedenen Wellenlängen. Die Spektren sind bei verschiedenen Temperaturen und bei verschiedenen Wellenlängen aufgenommen. Die Wellenlängen sind in der Tabelle 1 angegeben. Die Spektren sind bei verschiedenen Temperaturen und bei verschiedenen Wellenlängen aufgenommen. Die Wellenlängen sind in der Tabelle 1 angegeben.

Die Fig. 2-4 geben die so gewonnenen Spektren wieder, und zwar für die drei Übergänge  $^7I_0 \rightarrow ^5D_{0,1,2}$ .

<sup>1</sup> Die im folgenden behandelten Übergänge erfolgen zwischen zwei regulären Multipletts  $^7F$  und  $^5D$ , wovon  $^7F$  unten liegt. Grundterm ist also  $^7F_0$ . Siehe K. H. HELLWEGE: Göttinger Nachr. math.-physik. Kl. 1947, 58. Naturwiss. 34, 225 (1947). Die auch kürzlich wieder von S. FREED u. C. J. HOCHANADEL [J. chem. Phys. 18, 780 (1950)] vertretene Ansicht, bei den beiden höchsten beobachteten Termen handele es sich um solche mit  $J=2$  und 3 statt  $^5D_1$  und  $^5D_2$ , läßt sich nicht halten.

Der Übergang  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$  im Gelben zeigt eine einzige Linie, die auf Grund ihrer Polarisation einem rein elektrischen Dipol in der  $z$ -Richtung entspricht, also bei Einstrahlung  $\mathfrak{E} \parallel z$  nicht beobachtet wird.

Der Übergang  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  im Grünen zeigt drei Linien, von denen die mittlere bei  $\mathfrak{E} \parallel z$  streng fehlt, also ebenfalls einem Dipol parallel  $z$  entspricht, und zwar einem *magnetischen* Dipol. Denn bei Einstrahlung senkrecht zu  $z$ , also entweder  $\mathfrak{E} \parallel x$  oder  $\mathfrak{E} \parallel y$ , erscheint die Linie jeweils nicht bei  $\mathfrak{E} \parallel z$ , sondern bei  $\mathfrak{E} \perp z$ . Jedoch erkennt man bei genauerem Hinsehen<sup>1</sup> auch einen kleinen „Durchgriff“ der Linie jeweils in das Spektrum mit  $\mathfrak{E} \parallel z$ . Das heißt, parallel zu dem starken magnetischen

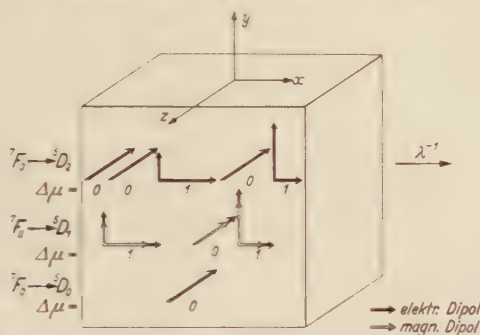


Fig. 5. Lage der den Absorptionslinien entsprechenden Dipole im Kristall, schematisch.  $x, y, z$  Indikatricesachsen. Wellenzahlen wachsen nach rechts, vgl. Fig. 2–4.

Dipol liegt noch ein schwacher elektrischer. Auf dieselbe Weise lassen sich auch bei den beiden anderen Linien der Gruppe Art und Lage der absorbierenden Dipole bestimmen. Bei beiden Linien handelt es sich um starke magnetische und schwache elektrische Dipole in der  $x-y$ -Ebene, wobei die stärkste Komponente der einen Linie parallel  $x$ , der anderen parallel  $y$  liegt.

Der Übergang  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  im Blauen endlich besteht aus 5 Linien, von denen drei elektrischen Dipolen  $\parallel z$ , die beiden anderen elektrischen Dipolen in der  $x-y$ -Ebene (wieder mit Bevorzugung je einer der Achsen) zuzuordnen sind.

Die Fig. 5 zeigt schematisch die Lage der Dipole im Kristall. Dabei sind sie innerhalb der einzelnen Gruppen so angeordnet wie die zugehörigen Linien in den Fig. 2–4 (wachsende Wellenzahlen nach rechts), damit ein direkter Vergleich mit den Spektren möglich ist.

Weniger leicht als die vom Grundzustand  ${}^7F_0$  ausgehenden Linien sind die von den angeregten Komponenten  ${}^7F_1$  und  ${}^7F_2$  ausgehenden zu photographieren. Diese Terme liegen etwa 350 bzw. 1000  $\text{cm}^{-1}$  über  ${}^7F_0$ , sind also selbst bei Zimmertemperatur nur schwach angeregt.

<sup>1</sup> An Hand der Originalplatten und Photometerkurven. Die Reproduktionen bringen eine ganze Reihe von Einzelheiten nur undeutlich heraus.



Außerdem sind die Linien bei gleicher Temperatur wesentlich breiter und also kontrastärmer als die entsprechenden Übergänge von  ${}^7F_0$ .

Von  ${}^7F_2$  aus ist nur ein Übergang beobachtet, die Meßdaten sind in Tabelle 1 enthalten.

Von  ${}^7F_1$  ausgehend sind die Übergänge  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_{0,1,2}$  beobachtet. Fig. 6 zeigt die Absorptionskurve der Linien von  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$ . Sie liefert die Lage des Terms  ${}^7F_1$  und seine genaue Aufspaltung, die hier wie beim

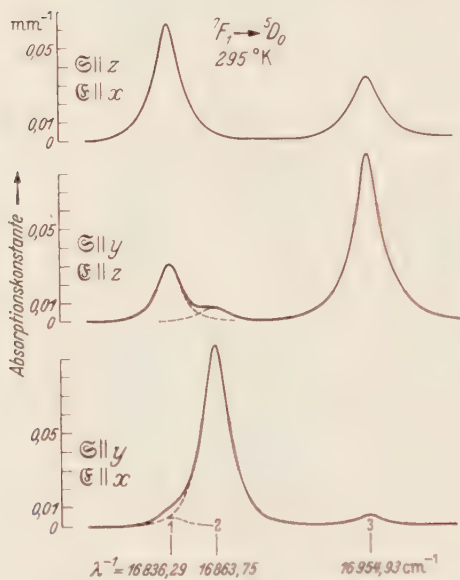


Fig. 6. Übergang  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$  bei Zimmertemperatur. Absorptionskurven. Numerierung der Linien wie in Tabelle 1.

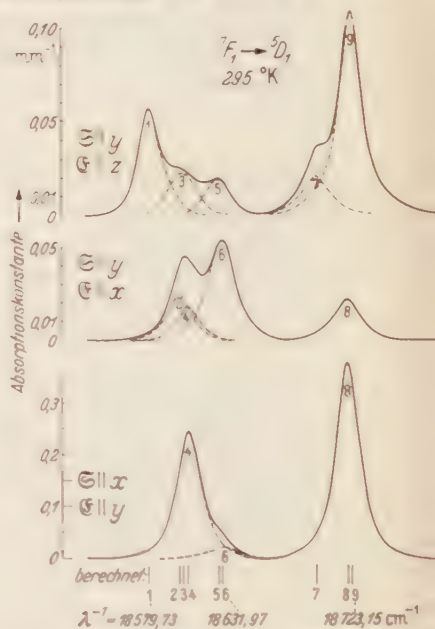


Fig. 7. Übergang  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$  bei Zimmertemperatur. Absorptionskurven. Numerierung der Linien wie in Tabelle 1.

Bromat<sup>1)</sup> wesentlich größer ist als die Aufspaltung des zum gleichen  $J$ , aber einem kleineren  $L$  gehörigen Terms  ${}^5D_1$ .

Mit Hilfe der so gewonnenen genauen Lage der  ${}^7F_1$ -Komponenten und der aus dem Übergang  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  bekannten Lage der  ${}^5D_1$ -Komponenten lassen sich alle neun möglichen Komponenten des Übergangs  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$  theoretisch vorhersagen. Die Fig. 7 zeigt die genaue Übereinstimmung zwischen Vorhersage und Experiment. Die Linienbreite ist wesentlich größer als der theoretische Komponentenabstand, doch ergeben sich die beobachteten Absorptionskurven zwanglos als Überlagerung der 9 Übergänge.

Von den 15 möglichen Komponenten des Übergangs  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_2$  sind 7 beobachtet. Meßdaten und Deutung siehe in Tabelle 1.

<sup>1</sup> HELLWEGE, K. H., u. H. G. KAHLE: Z. Physik **129**, 85 (1951).

Tabelle 1. Absorptionslinien des Europium-Chlorids.<sup>1</sup>

1 Nr. der Linie in den Reproduktionen oder Photometerkurven	2 Übergang $\mu \rightarrow \mu'$	3 Wellenlänge in Å und Wellenzahl in $\text{cm}^{-1}$ bei			6 Strahlungsart und Polarisation	7 Oszillatorenstärke je $\text{Eu}^{++}$ -Ion $f \cdot 10^3$ bei 295 °K	8 Halbwertsbreite in $\text{cm}^{-1}$ bei 295 °K
		295 °K	85 °K	80 °K			
	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$						
	$0 \rightarrow 0$	$\left\{ \begin{array}{l} 5792,28 \\ 17259,58 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 5795,23 \\ 17250,80 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 5795,35 \\ 17250,44 \end{array} \right\}$	$P_z$	2,2	2,1
1	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$						
	$0 \rightarrow 1$	$\left\{ \begin{array}{l} 5260,86 \\ 19003,02 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 5263,38 \\ 18993,93 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 5263,49 \\ 18993,53 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} M_x \\ M_y \\ P_x \\ P_y \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 3,2 \\ 1,0 \\ 0,14 \\ 0,33 \end{array} \right\}$	2,35
2	$0 \rightarrow 0$	$\left\{ \begin{array}{l} 5254,73 \\ 19025,19 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 5257,49 \\ 19015,21 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 5257,62 \\ 19014,74 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} M_z \\ P_z \\ M_y \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 3,7 \\ 0,05 \\ 3,0 \end{array} \right\}$	2,5
	$0 \rightarrow 1$	$\left\{ \begin{array}{l} 5254,01 \\ 19027,80 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 5256,06 \\ 19020,38 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 5256,15 \\ 19020,05 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} M_x \\ P_y \\ P_x \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,9 \\ 0,1 \\ 0,1 \end{array} \right\}$	2,35
1	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$						
	$0 \rightarrow 0$	$\left\{ \begin{array}{l} 4659,47 \\ 21455,68 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 4661,60 \\ 21445,88 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 4661,72 \\ 21445,33 \end{array} \right\}$	$P_z$	0,62	3,9
2	$0 \rightarrow 0$	$\left\{ \begin{array}{l} 4652,63 \\ 21457,22 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 4654,70 \\ 21477,67 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 4654,81 \\ 21477,16 \end{array} \right\}$	$P_z$	1,0	2,7
	$0 \rightarrow 1$	$\left\{ \begin{array}{l} 4652,25 \\ 21488,98 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 4654,22 \\ 21479,88 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 4654,32 \\ 21479,42 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} P_x \\ P_y \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 4,0 \\ 0,8 \end{array} \right\}$	2,9
4	$0 \rightarrow 0$	$\left\{ \begin{array}{l} 4646,70 \\ 21514,64 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 4648,41 \\ 21506,73 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 4648,48 \\ 21506,41 \end{array} \right\}$	$P_z$	$\approx 8,0$	3,8
	$0 \rightarrow 1$	$\left\{ \begin{array}{l} 4645,02 \\ 21522,42 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 4646,80 \\ 21514,18 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 4646,90 \\ 21513,72 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} P_y \\ P_x \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} - \\ - \end{array} \right\}$	$\approx 5,0$
1	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$						
	$1 \rightarrow 0$	$\left\{ \begin{array}{l} 5937,91 \\ 16836,29 \end{array} \right\}$			$\left\{ \begin{array}{l} M_y, M_x \\ P_y, P_x \end{array} \right\}$		
2	$0 \rightarrow 0$	$\left\{ \begin{array}{l} 5928,24 \\ 16863,75 \end{array} \right\}$			$M_z, P_z$		$\approx 20$
	$1 \rightarrow 0$	$\left\{ \begin{array}{l} 5896,36 \\ 16954,93 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 5897,93 \\ 16950,42 \end{array} \right\}$	---	$\left\{ \begin{array}{l} M_x, M_y \\ P_x, P_y \end{array} \right\}$		
1	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$						
	$1 \rightarrow 1$	$\left\{ \begin{array}{l} 5380,72 \\ 18579,73 \end{array} \right\}$			$P_z$		
2	$1 \rightarrow 0$	$\left\{ \begin{array}{l} 5374,30 \\ 18601,90 \end{array} \right\}$			$P_x, P_y$		$\approx 22$
	$1 \rightarrow 1$	$\left\{ \begin{array}{l} 5373,55 \\ 18604,51 \end{array} \right\}$			$P_z$		
4	$0 \rightarrow 1$	$\left\{ \begin{array}{l} 5372,78 \\ 18607,19 \end{array} \right\}$			$P_y, P_x$		

<sup>1</sup> Falls in Spalte 7 keine  $f$ -Werte angegeben sind, sind die beobachteten Dipolkomponenten in Spalte 6 nach fallender Intensität angeordnet.

Tabelle 1. (Fortsetzung.)

1 Nr. der Linie in den Reproduktionen oder Photometerkurven	2 Übergang $\mu \rightarrow \mu'$	3 Wellenlänge in Å und Wellenzahl in $\text{cm}^{-1}$ bei			4 Strahlungsart und Polarisation	5 Oszillatorenstärke je $\text{Eu}^{+++}$ -Ion $/ \cdot 10$ bei 295 °K	6 Halbwertsbreite in $\text{cm}^{-1}$ bei 295 °K
		295 °K	83 °K	59 °K			
5	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$						
	$0 \rightarrow 0$	5366,38 18629,36	—	—	$P_z$		
6	$0 \rightarrow 1$	5365,63 18631,97	—	—	$P_x, P_y$		
7	$1 \rightarrow 1$	5346,58 18698,37	—	—	$P_z$		} $\approx 22$
	$1 \rightarrow 0$	5340,25 18720,54	5341,94 18714,60	—	$P_y, P_x$		
9	$1 \rightarrow 1$	5339,50 18723,15	5340,70 18718,95	—	$P_z$		
	${}^7F_1 \rightarrow {}^5F_2$						
	$1 \rightarrow 0$	4753,2 21032,6	—	—	$P_x, P_y$		
	$0 \rightarrow 0$	4747,0 21060,1	—	—	$P_z$		
	$1 \rightarrow 0$	4740,1 21090,7	—	—	$P_y, P_x$		
	$0 \rightarrow 0$	4740,0 21091,2	—	—	$P_z$		
	$1 \rightarrow 0$	4719,5 21182,8	—	—	$P_x, P_y$		
	$1 \rightarrow 0$	4713,5 21210,7	—	—	$P_y, P_x$		
	$1 \rightarrow 1$	4711,5 21218,7	—	—	$P_z$		
	${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_0$						
		6134,4 16297,0	—	—	$P_y, P_x$		

In Fig. 8 ist die Verschiebung der Linien mit der Temperatur wieder gegeben. Die Linien verschieben sich mit sinkender Temperatur stark nach rot, und die Aufspaltung der Liniengruppen, d.h. der Termgruppen von  ${}^5D_1$  und  ${}^5D_2$  nimmt dabei schwach zu. Beides stimmt mit den Befunden am Eu-Bromat<sup>1</sup> und Eu-Sulfat<sup>2</sup> überein.

Die Halbwertsbreite der Linien wurde nur bei 295 °K bestimmt.

Alle gemessenen Größen einschließlich der  $j$ -Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

<sup>1</sup> HELLWEGE, K. H., u. H. G. KAHLE: Z. Physik **129**, 85 (1951).

<sup>2</sup> JOOS, G., u. K. H. HELLWEGE: Ann. Phys. (5) **39**, 25, 128 (1944).

Die Übergangswahrscheinlichkeit für Strahlung überhaupt ergibt sich für jeden Übergang als<sup>1</sup>

$$A = 0,6670 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \cdot \lambda_0^{-2} \cdot \frac{g_u}{g_0} \cdot \sum f. \quad (1)$$

Dabei bedeuten  $g_0, g_u$  den Entartungsgrad (das statistische Gewicht) von oberem und unterem Term des Übergangs,  $\lambda_0^{-1}$  die Wellenzahl der Linienmitte und  $\sum f$  die Summe aller in Spalte 7 von Tabelle 1 bei dem betreffenden Übergang angegebenen  $f$ -Werte. Die Lebensdauer des oberen Terms gegenüber Strahlung ist  $\tau = A^{-1}$ .

#### 4. Theoretische Deutung.

In einem monoklinen Kristall kann die Punktsymmetrie eines Ions nur monoklin oder triklin sein. Ein triklin Feld läßt sich in unserem Fall sofort ausschließen, da in ihm die sauber parallel zur  $z$ -Achse orientierten Dipole nicht erklärt werden könnten. Von den drei monoklinen Symmetrieklassen  $C_2, C_s, C_{2h}$  ist die letzte sehr unwahrscheinlich, da sie ein Inversionszentrum enthält und deshalb die in der gelben und blauen Gruppe absorbierte starke elektrische Dipolstrahlung allein auf die Unsymmetrie infolge der Gitterschwingungen zurückgeführt werden müßte<sup>2</sup>. Die Klasse  $C_s$  kann mit Hilfe der Auswahlregeln für die der zweizähligen Inversionsachse zugeordnete Quantenzahl  $\mu_I$ <sup>3,4</sup> ausgeschlossen werden: der Übergang  ${}^7F_0 \rightarrow {}^3D_0$  ( $\mu_I = 0 \rightarrow \mu_I = 0$ ) z. B. könnte keinen scharf in einer Achse orientierten elektrischen Dipol liefern, im Gegensatz zum Experiment. Es bleibt also nur die Klasse  $C_2$  mit senkrecht auf der Kristallplatte (parallel zur  $z$ -Achse) stehender zweizähliger Drehachse (= kristallographischer  $b$ -Achse). Bei dieser Symmetrie ist jeder Elektronenterm im Kristall gekennzeichnet durch die Quantenzahl<sup>4</sup>  $\mu$  mit dem Wertevorrat  $\mu = 0, 1$ . Jeder Term des freien Ions mit der Drehimpulsquantenzahl  $J$  spaltet im Kristall vollständig

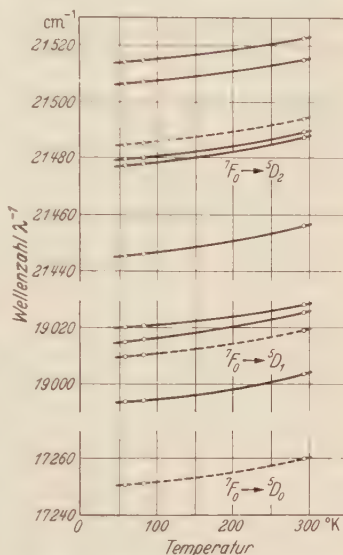


Fig. 8. Verschiebung der Übergänge  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_{0,1,2}$  mit der Temperatur. Gestrichelte Kurven: Verschiebung der Schwerpunkte jeder Liniengruppe.

<sup>1</sup> HELLWEGE, K. H.: Z. Physik **121**, 588 (1943).

<sup>2</sup> VAN VLECK, J. H.: J. phys. Chem. **41**, 67 (1937).

<sup>3</sup> Gl. (1) und (2) der folgenden Arbeit: K. H. HELLWEGE u. H. G. KAHLE: Z. Physik **129**, 85 (1951).

<sup>4</sup> HELLWEGE, K. H.: Ann. Phys. (6) **4**, 95, 357 (1948).



in  $2J+1$  Komponenten auf, deren Verteilung auf die beiden  $\mu$ -Werte bekannt ist<sup>1</sup>. Für die Strahlung bei Übergängen zwischen zwei Termen  $i$  und  $k$  gelten die folgenden Auswahlregeln:

*Elektrische Dipolstrahlung*<sup>1</sup> ( $P$  = elektrisches Dipolmoment):

$$\left. \begin{aligned} (P_x)_{ik}, (P_y)_{ik} &\neq 0 \quad \text{nur, wenn } \Delta\mu \equiv \pm 1 \pmod{2}, \\ (P_z)_{ik} &\neq 0 \quad \text{nur, wenn } \Delta\mu \equiv 0 \pmod{2}. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

*Magnetische Dipolstrahlung*<sup>2</sup>: Ebenfalls die Regeln (2) mit dem magnetischen Moment  $M$  an Stelle von  $P$ , außerdem aber noch die Regel

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad (\text{aber } 0 \rightarrow 0 \text{ verboten!}) \quad (3)$$

für die Drehimpulsquantenzahl  $J$ . Denn da die Kristallfeldaufspaltung der  $\text{Eu}^{3+}$ -Terme klein gegen die Multipletttaufspaltung ist, ist die

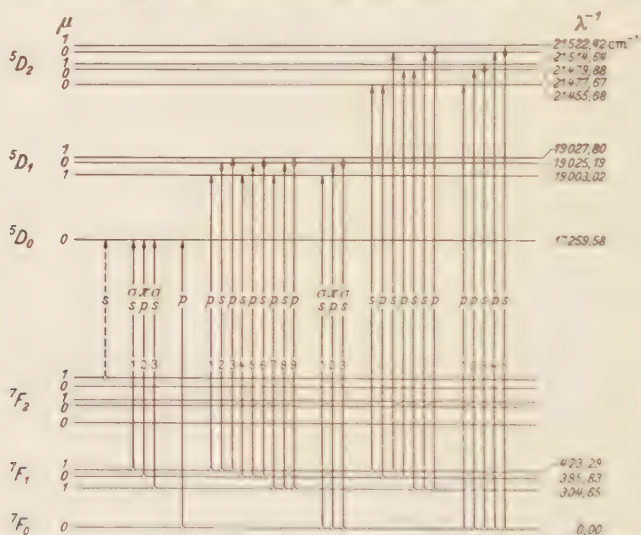


Fig. 9. Termschema und beobachtete Übergänge im monoklinen  $\text{EuCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Es bedeuten: senkrechte Ziffern die Nummern der  $\mu$ -Zustände; griechische Buchstaben  $\sigma, \pi$  erlaubte elektrische Dipol- (senkrecht bzw. parallel zur zweizähligen Achse); griechische Buchstaben  $\sigma, \pi$  erlaubte magnetische Dipol- (senkrecht bzw. parallel zur zweizähligen Achse).

Quantenzahl  $J$  auch im Kristall noch recht gut definiert. Deshalb muß die *magnetische* Dipolstrahlung wie im freien Ion auch im Kristall die Auswahlregel (3) für  $J$  befolgen. Für die *elektrische* Dipolstrahlung, die im freien Ion durch die LAPORTE-Regel verboten ist und erst in höherer Näherung im Kristall erzwungen wird, gilt eine derartige Auswahlregel nicht<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> HELLWEGE, K. H.: Ann. Phys. (6) **4**, 95, 357 (1948).

<sup>2</sup> HELLWEGE, K. H.: Ann. Phys. (6) **4**, 127 (1948).

<sup>3</sup> VAN VLECK, J. H.: J. phys. Chem. **41**, 67 (1937).

Aus Regel (3) folgt sofort, daß die Übergänge  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_{0,2}$  rein elektrische Dipolstrahlung sein müssen, in Übereinstimmung mit dem Experiment. An Hand der Polarisation der Linien lassen sich ohne Schwierigkeiten mittels der Auswahlregeln (2) die  $\mu$ -Werte der Elektronenterme bestimmen. Die Fig. 9 gibt das so bestimmte Termschema mit den erlaubten Übergängen wieder. Die Aufspaltung ist *vollständig* in  $2J + 1$  einfache Komponenten. Es besteht volle Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment; die theoretische Deutung der einzelnen Übergänge ist bereits in Spalte 2 von Tabelle 1 angegeben.

### 5. Bestimmung der Matrixelemente des Kristallfeldes und der Zustände nullter Näherung. Thermische Kontraktion des Kristalls.

Die Wechselwirkungsenergie eines elektrischen Kristallfeldes mit den  $4f$ -Elektronen des  $\text{Eu}^{+++}$ -Ions läßt sich stets in der Form

$$V = \sum_l \sum_{m=l}^{-l} \sum_i f_{lm}(r_i) Y_{lm}(\vartheta_i, \varphi_i) = \sum_l \sum_m (V_{lm}) \quad (4)$$

schreiben<sup>1</sup>. Dabei sind  $(r_i, \vartheta_i, \varphi_i)$  die Koordinaten der  $4f$ -Elektronen und die  $Y_{lm}$  sind die auf die Achse größter Zähligkeit als Polarachse ( $z$ -Achse) bezogenen Kugelflächenfunktionen. Dabei ist

$$\left. \begin{aligned} Y_{l-m} &= (-1)^m Y_{lm}^* \\ f_{l-m} &= (-1)^m f_{lm}^* \\ (V_{l-m}) &= (V_{lm})^* \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Man zerlegt also das elektrische Kristallfeld in Teilfelder, deren Potentiale die Symmetrie der Kugelflächenfunktionen haben. Das heißt  $(V_{lm})$  hat dieselbe Symmetrie wie das Potential eines elektrischen  $2^l$ -Pols<sup>2</sup> und wird deshalb als  $2^l$ -Pol-Anteil des Kristallfeldes bezeichnet.

Solange man sich auf die Energiestörung erster Näherung und auf die Zustände nullter Näherung beschränkt, wirken nur Teilfelder mit geradem  $l$  und mit

$$l \leq 2J, \quad (6)$$

$$m \equiv 0 \pmod{p}, \quad p = \text{Zähligkeit der Polarachse}, \quad (7)$$

auf einen Elektronenterm mit der Drehimpulsquantenzahl  $J$  des freien Ions ein. Alle andern Glieder in (4) können deshalb von vornherein weggelassen werden. Dasselbe gilt auch für das Glied mit  $l = m = 0$ ,

<sup>1</sup> Die Darstellung folgt hier den Arbeiten von H. A. KRAMERS und seiner Schule: H. A. KRAMERS: Proc. Amsterdam **32**, 1176 (1929); **33**, 959 (1930); **35**, 1272 (1932); **36**, 17 (1933).

<sup>2</sup> Siehe etwa A. SOMMERFELD, Partielle Differentialgleichungen der Physik, 2. Aufl. Leipzig 1948.

da es kugelsymmetrisch ist und deshalb keine Aufspaltung, sondern nur eine dem Experimente nicht direkt zugängliche Verschiebung der Elektronenterme bewirkt.

Geht man bei der Störungsrechnung von den Zuständen  $\psi_{JM}$  des freien Ions aus, wobei die magnetische Quantenzahl  $M$  wieder auf die  $z$ -Achse bezogen ist, so verschwinden in den Matrixelementen (im folgenden wird nur die erste Näherung benutzt, d.h. der Index  $J$  bleibt konstant und wird deshalb weggelassen)

$$V_{M'M} = \sum_l \sum_m (\psi_{JM'}, (V_{lm}) \psi_{JM}) = \sum_l \sum_m (V_{lm})_{M'M} \quad (8)$$

alle Glieder, die nicht den Bedingungen

$$M' = M + m \quad (9)$$

genügen. Außerdem ist

$$V_{M'M} = V_{MM'}^* \quad (10)$$

und

$$V_{M'M} = (-1)^{M'-M} V_{-M'-M}^* \quad (11)$$

Am Spektrum sind nur Terme mit  $J = 0, 1, 2$  beteiligt, für die wir die Rechnung nacheinander durchführen.

$J = 0$ . Der Term ist einfach. Eigenwert erster und Zustand nullter Näherung im Kristall sind gegeben durch ( $V = 0$ )

$$\left. \begin{aligned} W_0 &= 0, \\ u_0 &= \psi_{00}, \end{aligned} \right\} \quad (\text{zu } \mu = 0). \quad (12)$$

$J = 1$ . Nach (6) und (7) ist die Wechselwirkungsenergie mit einem zweizähligen ( $p = 2$ ) Feld als Quadrupolwechselwirkung

$$V = (V_{20}) + (V_{22}) + (V_{2-2}) \quad (13)$$

anzusetzen. Sie enthält einen um die  $z$ -Achse zylindersymmetrischen Anteil ( $V_{20}$ ) und einen Anteil  $(V_{22}) + (V_{2-2})$ , der sich um dieselbe Achse wie  $\cos 2q$  bzw.  $\sin 2q$  ändert. Damit ergeben sich nach den bekannten Verfahren der Störungstheorie die folgenden Eigenwerte erster Näherung als Lösung des Sakularproblems (gemessen vom Schwerpunkt aus) und die zugehörigen Zustände nullter Näherung im Kristall:

$$\left. \begin{aligned} W_0 &= V_{00} & \text{mit} & \quad u_0 = \psi_{10}, \\ W_1 &= V_{11} + |V_{1-1}| & \text{mit} & \quad u_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{11} + e^{-i\delta} \psi_{1-1}), \\ W_{-1} &= V_{11} - |V_{1-1}| & \text{mit} & \quad u_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{11} - e^{-i\delta} \psi_{1-1}), \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

wobei

$$|V_{1-1}| = |V_{1-1}| \cdot e^{i\delta} \quad (15)$$

gesetzt ist. Die Phase  $e^{i\delta}$  hängt von der (willkürlichen) Wahl der  $x$ - und  $y$ -Achse in der auf der zweizähligen  $b$ -Achse ( $z$ -Achse) senkrechten Ebene ab<sup>1</sup>, vgl. hierzu Ziffer 6. Der Zustand  $u_0$  gehört<sup>2</sup> zu  $\mu = 0$ , die Zustände  $u_{\pm 1}$  gehören zu  $\mu = \pm 1$ . Nach den Auswahlregeln (2) ist also auf Grund von Lage und Polarisation der Linien die Zuordnung der Komponenten in den Gruppen  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  bzw.  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$  zu den Übergängen so wie in Tabelle 1 angegeben. Dann ergeben sich nach (14) sofort die folgenden Eigenwerte und Matrixelemente aus den gemessenen Wellenzahlen:

Bei  ${}^5D_1$  (295 °K)

$$\left. \begin{aligned} W_0 &= 6,52 \text{ cm}^{-1}, & V_{00} &= (V_{20})_{00} = 6,52 \text{ cm}^{-1}, \\ W_1 &= 9,13 \text{ cm}^{-1}, & V_{11} &= (V_{20})_{11} = -\frac{1}{2} (V_{20})_{00} = -3,26 \text{ cm}^{-1}, \\ W_{-1} &= -15,65 \text{ cm}^{-1}, & |V_{1-1}| &= |(V_{22})_{1-1}| = 12,39 \text{ cm}^{-1}. \\ \sum W &= 0,00 \text{ cm}^{-1}, \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Bei  ${}^7F_1$  (295 °K)

$$\left. \begin{aligned} W_0 &= 21,24 \text{ cm}^{-1}, & V_{00} &= (V_{20})_{00} = 21,24 \text{ cm}^{-1}, \\ W_1 &= 48,70 \text{ cm}^{-1}, & V_{11} &= (V_{20})_{11} = -\frac{1}{2} (V_{20})_{00} = -10,62 \text{ cm}^{-1}, \\ W_{-1} &= -69,94 \text{ cm}^{-1}, & |V_{1-1}| &= |(V_{22})_{1-1}| = 59,32 \text{ cm}^{-1}. \\ \sum W &= 0,00 \text{ cm}^{-1}, \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Aus der Lage der Linien bekommt man also die beiden reellen Matrixelemente  $V_{00}$  und  $V_{11} = -\frac{1}{2} V_{00}$  sowie den Betrag  $|V_{1-1}|$  des komplexen Matrixelementes. Der Phasenfaktor  $e^{i\delta}$  von  $V_{1-1}$  dagegen muß auf andere Weise, nämlich aus der magnetischen Dipolstrahlung bestimmt werden (Ziffer 6).

Zunächst fällt auf, daß die Aufspaltung des  ${}^7F_1$ -Terms wesentlich größer ist als die des  ${}^5D_1$ -Terms, und zwar unterscheiden sich die Matrixelemente  $V_{00}$  bzw.  $V_{11}$  um den Faktor 3,24, die Matrixelemente  $|V_{1-1}|$  um den Faktor 4,80. Der  ${}^7F_1$ -Term ist also wesentlich empfindlicher gegen Störungen durch das Gitter als der ebenfalls zu  $J = 1$  gehörende Term  ${}^5D_1$ . Die Ursache liegt wohl darin, daß das elektrische Feld primär nicht am Gesamtdrehimpuls  $J$ , sondern an der Bahn  $L$  allein angreift und die Bahnquantenzahl die Werte  $L = 3$  bzw.  $L = 2$  hat.

<sup>1</sup> Nach (9) ist  $V_{1-1} = (V_{22})_{1-1}$ . Denkt man sich z.B. in einem Ionenkristall das Feld erzeugt durch Punktladungen  $Q_k$  an den Gitterplätzen  $(R_k \Theta_k \Phi_k)$ , so ist

$$V_{22}(r_i \vartheta_i \varphi_i) = e \int \sum_{k=1}^N Q_k R_k^{-3} \sin^2 \Theta_k e^{-2i\Phi_k} \cdot \sum_i r_i^2 Y_{22}(\vartheta_i \varphi_i).$$

multipliziert sich also bei Drehung des Koordinatensystems durch  $\alpha$  um  $z$  mit  $e^{2i\alpha}$ .

<sup>2</sup> HELLWEGE, K. H.: Ann. Phys. (6) 4, 95, 357 (1948).



Bei sinkender Temperatur ändert sich die Lage der Termschwerpunkte stark, während sich die einzelnen Komponenten nur relativ wenig gegenüber dem Schwerpunkt verschieben (Fig. 8). Aus dieser Verschiebung ergibt sich die Temperaturabhängigkeit der Matrix-

elemente von  ${}^5D_1$  gemäß Tabelle 2<sup>1</sup>.

Tabelle 2. Matrixelemente von  ${}^5D_1$   
bei verschiedenen Temperaturen.

	295 °K	83 °K	59 °K
$V_{00}$	6,52	5,37	5,30 cm <sup>-1</sup>
$V_{11}$	-3,26	-2,685	-2,65 cm <sup>-1</sup>
$V_{1-1}$	12,30	13,225	13,26 cm <sup>-1</sup>
$\delta$	1,01	—	—

Beim Abkühlen nimmt  $V_{11} = (V_{20})_{11}$  d.h. das um die z-Achse zylindersymmetrische Feld<sup>2</sup> betragsmäßig ab, während  $|V_{1-1}| = |V_{22}|_{1-1}$  d.h. das nichtzylindrische Feld zunimmt. Das entge-

gesetzte Verhalten von  $V_{11}$  und  $V_{1-1}$  rührt offenbar daher, daß das Gitter sich keineswegs ähnlich, sondern stark anisotrop kontrahiert, so daß die verschiedenen Teilfelder sich sogar in verschiedener Richtung ändern. Die Gesamtaufspaltung der Gruppe  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  ist nach den Gl. (14) gleich  $2|V_{1-1}|$ , nimmt also bei sinkender Temperatur schwach zu.

$J=2$ . Hier müssen im Gegensatz zu Gl. (13) auch die 2<sup>4</sup>-Pole ( $l=4$ ) des Kristallfeldes berücksichtigt werden. Man hat also exakt das Störpotential

$$V = (V_{20}) + (V_{22}) + (V_{2-2}) + (V_{40}) + (V_{42}) + \left. \begin{array}{l} \\ + (V_{4-2}) + (V_{44}) + (V_{4-4}) \end{array} \right\} \quad (18)$$

und unter Benutzung der KRAMERSschen Beziehungen (9), (10), (11) die Säkulargleichung

$$\left. \begin{array}{l} [(V_{11} - W)^2 - |V_{1-1}|^2] \cdot [(V_{00} - W) \{ (V_{22} - W)^2 - |V_{2-2}|^2 \} - \\ 2|V_{20}|^2 (V_{22} - W) + (V_{20}^2 V_{2-2}^* + V_{20}^{*2} V_{2-2})] = 0. \end{array} \right\} \quad (19)$$

Aus dem ersten Faktor folgen die beiden Eigenwerte

$$\left. \begin{array}{l} W_1 = V_{11} + |V_{1-1}| \\ W_{-1} = V_{11} - |V_{1-1}| \end{array} \right\} \quad (20)$$

<sup>1</sup>  ${}^7F_1$  ist bei den tieferen Temperaturen nicht mehr besetzt, also der Messung nicht mehr zugänglich.

<sup>2</sup> Im Gegensatz zu den Energien  $W_0, W_1, W_{-1}$ , die Mittelwerte über die *wahre* (gestörte) Elektronenbewegung im Kristall darstellen, sind die Matrixelemente Mittelwerte der Energie über die *unwahre* Elektronenbewegung des freien Ions. Änderungen der Matrixelemente sind also *nur* auf Änderungen des Feldes bei festgehaltener Elektronenbewegung zurückzuführen, d.h. die Matrixelemente und nicht die Energien sind die richtigen Meßgrößen für Änderungen des Kristallfeldes.

mit den zugehörigen Zuständen nullter Näherung

$$\left. \begin{aligned} u_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{21} + e^{-i\delta} \psi_{2-1}), & (\mu = 1) \\ u_{-1} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{21} - e^{-i\delta} \psi_{2-1}), & (\mu = 1) \\ v_{1-1} &= |v_{1-1}| \cdot e^{i\delta}, \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

mit

aus dem zweiten Faktor drei weitere Eigenwerte  $W_0$ ,  $W_2$ ,  $W_{-2}$  als Lösung der kubischen Gleichung

$$W^3 + A W^2 + B W + C = 0 \quad (22)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} A &= -(V_{00} + 2V_{22}) \\ B &= V_{22}^2 + 2V_{00}V_{22} - |V_{2-2}|^2 - 2|V_{20}|^2 \\ C &= -V_{00}V_{22}^2 + 2V_{22}|V_{20}|^2 + V_{00}|V_{2-2}|^2 - (V_{20}^2 V_{2-2}^* + V_{20}^{*2} V_{2-2}). \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Die zugehörigen Zustände nullter Näherung sind ( $k=0, \pm 2$ )

$$u_k = \frac{1}{\sqrt{2 + a_k^2}} \{ \psi_{22} + a_k \psi_{20} + e^{-2i\gamma_k} \psi_{2-2} \} \quad (24)$$

mit

$$V_{20}(V_{22} - W_k) - V_{20}^* \cdot V_{22} = i V_{20}(V_{22} - W_k) - V_{20}^* V_{2-2} \cdot e^{i\gamma_k}, \quad (24)$$

$$\frac{V_{20}^* - V_{20}^{*2}}{2V_{22} - 2V_{11} - W} = i \frac{V_{20}^* - V_{20}^{*2}}{2V_{22} - 2V_{11} - W} \quad (25)$$

Die richtige Zuordnung der fünf gemessenen Linien zu den Übergängen von  ${}^7F_0$  ( $\mu = 0$ , einfach) nach den 5 Komponenten von  ${}^5D_2$  ergibt sich aus der Polarisation der Linien. Sie ist in Spalte 2 von Tabelle 1 angegeben. Aus dem Abstand der beiden senkrecht zur z-Achse polarisierten Linien (vgl. die Fig. 4 und 5) vom Schwerpunkt der Liniengruppe ergeben sich sofort  $W_1$ ,  $W_{-1}$  und daraus  $V_{11}$  und  $V_{1-1}$ . Die Zahlenwerte sind in Tabelle 3 als Funktion der Temperatur dargestellt.

Die experimentelle Bestimmung der Phasenkonstante von  $V_{1-1}$  aus Intensitätsmessungen ist hier, im Gegensatz zum Term  ${}^5D_1$  nicht möglich, da es sich nicht um magnetische sondern um elektrische Dipolstrahlung handelt, bei der die Kenntnis der Zustände nullter Näherung nicht ausreicht. Doch liefern bereits die in Tabelle 3 enthaltenen Werte gewisse Aufschlüsse über die Anisotropie der thermischen Kontraktion.

Tabelle 3. *Matrixelemente von  ${}^5D_2$  bei verschiedenen Temperaturen.*

	295 K	83 K	59 K
$V_{11}$	11,91	12,16	12,16 cm <sup>-1</sup>
$V_{1-1}$	16,72	17,15	17,15 cm <sup>-1</sup>

Vergleicht man nämlich die Werte dieser Tabelle mit denen der Tabelle 2, so fällt zunächst das umgekehrte Vorzeichen und der große Betrag von  $V_{11}^*$  auf. Dies rührt im wesentlichen<sup>1</sup> davon her, daß das Matrixelement  $V_{11}^*$  beim Term  ${}^5D_1$  nur das Teilfeld  $V_{20}^*$ , beim Term  ${}^5D_2$  aber die Summe  $V_{20}^* + V_{40}^*$  von 2 Teilfeldern mißt. Nach den Werten von Tabelle 3 nimmt die Summe dieser beiden Teilfelder bei sinkender Temperatur zu. Da aber aus den Matrixelementen  $V_{00}$  und  $V_{11}^*$  beim Term  ${}^5D_1$  (vgl. Tabelle 2) bereits bekannt ist, daß das Teilfeld ( $V_{20}^*$ ) allein bei sinkender Temperatur abnimmt, muß das Teilfeld ( $V_{40}^*$ ) für sich allein erst recht zunehmen<sup>2</sup>.

Das Nichtdiagonalglied  $V_{1-1}^*$ , das bei  ${}^5D_2$  die Summe der Teilfelder ( $V_{22}^* + V_{42}^*$ ) mißt, nimmt ebenso zu wie bei  ${}^5D_1$ , wo es nur das erste der beiden genannten Felder mißt. Eine getrennte Aussage über den Temperaturgang der Quadrupol- und  $2^4$ -Polglieder des Kristallfeldes ist hier also nicht möglich.

Die drei zu  $\mu = 0$  gehörenden Komponenten von  ${}^5D_2$  führen nicht direkt zu einer Bestimmung von Matrixelementen des Kristallfeldes, da nur die 3 Meßgrößen  $W_0^*$ ,  $W_2^*$ ,  $W_{-2}^*$  bzw.  $A$ ,  $B$ ,  $C$  den noch unbekannten Matrixelementen<sup>3</sup>  $V_{00}^*$ ,  $V_{20}^*$ ,  $V_{2-2}^*$ ,  $V_{20}^{*+}$ ,  $V_{2-2}^{*+}$  gegenüberstehen.

Doch läßt sich immerhin die wichtige Tatsache experimentell beweisen, daß die  $2^4$ -Polfelder ( $l = 4$ ) im Kristall keineswegs gegen die Quadrupolfelder ( $l = 2$ ) vernachlässigt werden können.

Läßt man nämlich die Glieder mit  $l = 4$  in Gl. (18) fort, so bestehen die Beziehungen<sup>4</sup>

$$\left. \begin{aligned} V_{2-2}^* &= 0 \\ V_{00}^* &= 2V_{11}^* - V_{22}^* \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

<sup>1</sup> Die das Kristallfeld abtastende Elektronenbahnbewegung ist in beiden Termen dieselbe ( $L = 2$ ), nur ihre Orientierung relativ zum Kristallfeld ist wegen der verschiedenen  $J$ -Werte ( $J = 1$  bzw.  $2$ ) bei gleichem  $M = 1$  eine andere. Schon deshalb muß man verschiedene Werte des Matrixelementes  $V_{11}^*$  in den beiden Termen erwarten. Außerdem ist das Kristallfeld in den verschiedenen Termen nicht ganz dasselbe, da die chemische Bindung zwischen  $\text{Eu}^{+++}$ -Ion und Hydrathülle etwas vom Term abhängt. Doch läßt sich der experimentell beobachtete Unterschied auf diese Weise allein wohl nicht erklären.

<sup>2</sup> Das gilt natürlich nur im Mittel über die ungestörte Elektronenbahn  $\psi_{11}$  bzw.  $\psi_{21}$  des freien Ions und braucht keineswegs an jeder Stelle des Kristalls für sich zu gelten.

<sup>3</sup>  $V_{22}^*$  ergibt sich aus  $V_{00}^*$  durch die Beziehung

$$V_{00}^* + 2V_{22}^* = -A.$$

<sup>4</sup> Siehe etwa die Fußnote auf S. 1051 bei J. BECQUEREL und W. OPECHOWSKI: Physica, Haag 6, 1039 (1939).

und somit nach Gl. (23)

$$\left. \begin{aligned} A &= V_{00} &= + 23,83 \text{ cm}^{-1} \\ B &= - V_{00}^2 - 2 |V_{20}|^2 &= - 684,19 \text{ cm}^{-2} \\ C &= - V_{00}^3 - 2 V_{00} |V_{20}|^2 &= - 5220,46 \text{ cm}^{-3} \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Dabei sind die Zahlenwerte für  $A$ ,  $B$ ,  $C$  nach Tabelle 1 aus den Energien  $W_0 = -38,11 \text{ cm}^{-1}$ ,  $W_2 = -6,57 \text{ cm}^{-1}$ ,  $W_{-2} = +20,85 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Aus den beiden ersten Gleichungen bekommt man  $V_{00}$  und  $|V_{20}|^2$ . Setzt man die erhaltenen Werte in die letzte Gleichung ein, so erhält man  $C = -16232,66 \text{ cm}^{-3}$ , also einen um den Faktor 3 vom experimentellen abweichenden Wert. Die  $2^4$ -Polglieder sind also mit den Quadrupolgliedern durchaus kommensurabel, und dies Ergebnis stützt wieder die Abschätzung in Fußnote 1 auf S. 78.

Mit großer Genauigkeit zeigen die *Schwerpunkte* von  $^5D_0$ ,  $^5D_1$  und  $^5D_2$  dieselbe Temperaturverschiebung (sie haben dieselbe *relative* Temperaturverschiebung gegenüber  $^7F_0$ , siehe Tabelle 1, Fig. 8). Da das elektrische Kristallfeld nur an der Bahn ( $L=2$ ), nicht aber am Spin angreift, scheint uns dies eine starke Stütze für die frühere Deutung<sup>1</sup> dieser Terme als 3 Komponenten  $^5D_{0,1,2}$  eines Multipletts zu sein. Die Verschiebung des Grundterms  $^7F_0$  ( $L=3$ ) ist um die in Fig. 8 dargestellte Verschiebung der *Linien*schwerpunkte von der Verschiebung der *Terms*schwerpunkte von  $^5D_0$ ,  $^5D_1$  und  $^5D_2$  verschieden. Gemessen wird durch die Schwerpunktsverschiebungen die Änderung des zur Aufspaltung nicht beitragenden kugelsymmetrischen Kristallfeldes ( $V_{00}$ ), genauer gesagt die Differenz der über die Elektronenbewegungen in  $^5D_{0,1,2}$  bzw.  $^7F_0$  gemittelten Änderungen dieses Feldes<sup>2</sup>.

#### 6. Bestimmung der Phase $e^{i\phi}$ aus der magnetischen Dipolstrahlung.

Da bei den Seltenen Erden die Kristallfeldaufspaltung klein ist gegen die Multipletttaufspaltung (s. auch Ziffer 4), unterscheiden sich die wahren Elektronenzustände im Kristall nur wenig von den Zuständen nullter Näherung. Da die magnetische Dipolstrahlung im freien Ion erlaubt ist, macht man also keinen großen Fehler, wenn man ihre Übergangswahrscheinlichkeit im Kristall mit den Zuständen nullter Näherung berechnet. Bei dieser Näherung wirkt der Kristall wohl auf die Polarisation, nicht aber auf die Gesamtintensität der Strahlung ein,

<sup>1</sup> HELLWEGE, K. H.: Göttinger Nachr. math.-physik. Kl. 1947, 58. - Naturwiss. 34, 225 (1947).

<sup>2</sup> Über die genauere Bedeutung dieser Größe für die chemische Bindung wird an späterer Stelle berichtet werden.



da die Zustände nullter Näherung wohl die Symmetrie, nicht aber die Stärke des Kristallfeldes enthalten<sup>1</sup>.

Die Intensität ( $\approx$  Gesamtabsorption  $\approx f$ -Wert) der magnetischen Dipolstrahlung ist proportional den Betragsquadraten der Matrixelemente des magnetischen Momentes

$$\mathcal{M} = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\mathcal{Q} - 2\mathcal{Z}). \quad (28)$$

Auf Grund der bekannten Eigenschaften der Drehimpulsoperatoren erhält man für die Übergänge von  ${}^2F_0$  (Zustand  $\psi_{00}$ ) nach  ${}^5D_1$  Zustände  $u_0, u_1, u_{-1}$  von Gl. (14) die in Tabelle 4 dargestellten Intensitäten unter Weglassung einer gemeinsamen Zahlenkonstante.

Tabelle 4. *Magnetische Dipolstrahlung bei einem Übergang  $J = 0 \rightarrow J = 1$ .*

Übergang	Übergangsmomente	Intensitäten
$\psi_{00} \rightarrow u_0$	$(\psi_{00}, M_z u_0) = M$	$I_z^0 \approx M^2$
$\psi_{00} \rightarrow u_1$	$(\psi_{00}, M_x u_1) = M \cdot \frac{1}{2} (e^{-i\delta} - 1)$	$I_x^1 \approx M^2 \cdot \frac{1}{2} (1 - \cos \delta)$
	$(\psi_{00}, M_y u_1) = M \cdot \frac{1}{2i} (e^{-i\delta} + 1)$	$I_y^1 \approx M^2 \cdot \frac{1}{2} (1 + \cos \delta)$
$\psi_{00} \rightarrow u_{-1}$	$(\psi_{00}, M_x u_{-1}) = M \cdot \frac{1}{2} (e^{-i\delta} + 1)$	$I_x^{-1} \approx M^2 \cdot \frac{1}{2} (1 + \cos \delta)$
	$(\psi_{00}, M_y u_{-1}) = M \cdot \frac{1}{2i} (e^{-i\delta} - 1)$	$I_y^{-1} \approx M^2 \cdot \frac{1}{2} (1 - \cos \delta)$

Dabei bedeuten  $I_x, I_y, I_z$  die mit linear polarisiertem Licht gemessenen Intensitäten, wenn der magnetische Lichtvektor parallel  $x, y, z$  schwingt. Da eine Messung mit linear polarisiertem Licht nur möglich ist, wenn der Lichtvektor in einer Indikatrixebene schwingt, muß das Koordinatensystem  $(x, y, z)$  in die Indikatrixachsen gelegt werden<sup>2</sup>.  $M$  ist eine reelle Konstante,  $\delta$  die in Gl. (15) definierte Phasenkonstante des komplexen Matrixelementes, die von jetzt an relativ zu den Indikatrixachsen und damit eindeutig definiert ist. Aus Tabelle 4 folgen die beiden wichtigen Beziehungen:

$$I_z^0 + I_x^1 + I_x^{-1} + I_y^1 + I_y^{-1} + I_x^1 + I_y^1 + I_x^{-1} + I_y^{-1} \approx M^2, \quad (29)$$

$$\frac{I_x^1}{I_y^1} = \frac{I_y^{-1}}{I_x^{-1}} = \frac{1 - \cos \delta}{1 + \cos \delta}. \quad (30)$$

<sup>1</sup> Ganz anders ist die Situation bei der elektrischen Dipolstrahlung, die im freien Ion verboten ist und im Kristall allein von dem durch das Kristallfeld erzwungenen Anteil höherer Näherung der Zustände abhängt.

<sup>2</sup> HELLWEGE, K. H.: Z. Physik **119**, 325 (1942).

Die Gl. (29) bedeutet nur, daß die Strahlung isotrop ist, was in nullter Näherung im Kristall natürlich ebenso gilt wie im freien Ion. Die Gl. (30) gestattet die Bestimmung von  $\delta$  aus dem „Durchgriff“ der beiden nicht streng polarisierten Linien.

Im Grenzfall  $\delta = 0$  ist  $I_{1-1}^+$  reell und nach Tabelle 4 jeder Übergang streng in einer der drei Koordinatenachsen orientiert, was aus Symmetriegründen nur im rhombischen Feld parallel zu den Indikatrixachsen der Fall sein kann<sup>1</sup>.  $\delta$  mißt also die Abweichung des monoklinen vom rhombischen Fall. Wie man aus der mittleren Spalte der Tabelle 4 leicht entnimmt, sind bei den beiden Übergängen nach  $u_1$  bzw.  $u_{-1}$  die  $x$ - und  $y$ -Komponente des magnetischen Moments miteinander in Phase bzw. Gegenphase, d.h. es handelt sich um zwei gegen die Indikatrixachsen geneigte linear polarisierte magnetische Dipole von gleichem Betrag, die überdies aufeinander senkrecht stehen (Fig. 10).

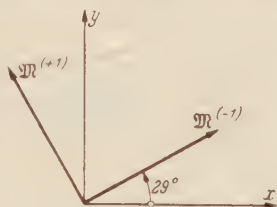


Fig. 10. Übergang  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  bei Zimmertemperatur. Lage der beiden magnetischen Dipole in der  $xy$ -Ebene der Indikatrix.

Die Gl. (29) und (30) lassen sich an Hand der Tabelle 1 leicht prüfen, indem man als Maß für die Intensitäten die  $f$ -Werte benutzt. Man erhält beim Übergang  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  für die magnetische Dipolstrahlung die Zahlenwerte (bei 295 K)

$$f_x^0 = 3,7 \cdot 10^{-9}; \quad f_x^{1+} + f_y^{1+} = 3,9 \cdot 10^{-9}; \quad f_x^{-1+} + f_y^{-1+} = 4,2 \cdot 10^{-9}, \quad (29')$$

$$\frac{f_x^{1+}}{f_y^{1+}} = 0,30; \quad \frac{f_y^{-1+}}{f_x^{-1+}} = 0,31. \quad (30')$$

Der „Durchgriff“ der beiden Linien ist also nach (30') wirklich innerhalb der Fehlergrenzen für beide Linien derselbe. Nach (30) ergibt sich mit dem Mittelwert 0,305 die Phasenkonstante des komplexen Matrixelementes zu

$$\delta = 1,01 \quad (31)$$

und nach Gl. (45) des Anhangs die Neigung des Dipols gegen die  $x$ -Achse zu

$$\vartheta^{(-1)} = \pm 29^\circ; \quad \vartheta^{(1)} = 90^\circ \pm 29^\circ, \quad (32)$$

wobei das Vorzeichen unbestimmt bleibt.

Die Isotropiebedingung (29) ist nach (29') weniger gut erfüllt. Ein Teil der Diskrepanzen beruht sicher auf den unter Ziffer 2 dargestellten Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Schichtdicke in den kleinen Kristallen, so daß die Absolutwerte unsicher werden, während die in

<sup>1</sup> HELLWEGE, K. H.: Ann. Phys. (6) 4, 95, 127 (1948).

(30') gemessenen Relativwerte eine bessere Übereinstimmung mit der Theorie ergeben.

Zum Schluß danken wir nochmals Herrn Prof. MARSH, Oxford, und Herrn Prof. SCHUMANN, Göttingen herzlich für die freundliche Unterstützung unserer Arbeit.

## Anhang.

### 7. Absorption und $f$ -Wertbestimmung in monoklinen Kristallen.

Es werde eine linear polarisierte Welle

$$\mathfrak{E}(z, t) = \mathfrak{E}(0, 0) \cdot e^{i\omega\left(t - \frac{z}{v}\right)} \quad (33)$$

parallel zur kristallographischen  $z$ -Achse — Achse  $z$  eines monoklinen Kristall der Dicke  $d$  eingestrahlt. Seien  $(x, y, z)$  die Indikatrixachsen des Kristalls,  $(\xi, \eta)$

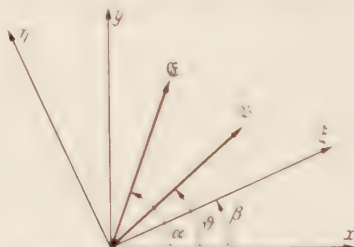


Fig. 11. Zur Bestimmung der Indikatrixachsen  $x, y$  und der Lage der absorbierenden Dipole  $\mathfrak{P}$  in der monoklinen Ebene aus der Polarisation der Absorptionslinien.  $\mathfrak{E}$  elektrischer Lichtvektor;  $\xi, \eta$  Schwingungsrichtungen im Kalkspat.

die Schwingungsrichtungen des Lichtes in dem nach Austritt aus dem Kristall durchsetzten Kalkspat. Die beiden so definierten Koordinatensysteme seien um den Winkel  $\beta$  gegeneinander verdreht. Der Lichtvektor habe vor dem Eintritt in den Kristall den Winkel  $\alpha$  mit der  $x$ -Achse (Fig. 11). Bei schwacher Absorption wird der Kristall praktisch ebenso wie im absorptionsfreien Fall<sup>1</sup> von zwei linear polarisierten, parallel  $x$  und  $y$  schwingenden Wellen durchsetzt, in die man also zweckmäßigerweise die eintretende Welle zerlegt. Dann hat sie nach Durchsetzen des Kristalls die Form ( $i, j =$  Einheitsvektoren  $\parallel x, y$ )

$$\mathfrak{E}(d, t) = E_x(d, t) \cdot i + E_y(d, t) \cdot j \left\{ E_x(0, 0) \cdot e^{-k_x d} \cdot i + E_y(0, 0) \cdot e^{-k_y d} \cdot e^{-i\omega d \Delta n / c} \cdot j \right\} e^{i\omega\left(t - \frac{d n_x}{c}\right)} \quad (34)$$

wobei  $\Delta n = n_y - n_x$  die Doppelbrechung und  $k_x, k_y$  die Absorptionskonstanten für die Amplituden der parallel  $x, y$  schwingenden Wellen bedeuten. Diese Welle wird durch den Kalkspat in zwei parallel  $\xi$  und  $\eta$  schwingende Wellen zerlegt gemäß ( $i =$  Einheitsvektoren  $\parallel \xi, \eta$ )

$$\mathfrak{E}(d, t) = E_\xi(d, t) \cdot i + E_\eta(d, t) \cdot i \quad (35)$$

<sup>1</sup> PÖCKELS, F.: Lehrbuch der Kristalloptik. Leipzig 1906.

mit

$$\left. \begin{aligned} E_x(d, t) &= E_x(0, 0) \cdot \cos \beta + E_y(0, 0) \sin \beta \\ E_y(d, t) &= E_x(0, 0) \sin \beta + E_y(0, 0) \cos \beta \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

Einsetzen der Werte für  $E_x(d, t)$  und  $E_y(d, t)$  aus Gl. (34) und Berücksichtigung von

$$\left. \begin{aligned} E_x(0, 0) &= E(0, 0) \cdot \cos \alpha \\ E_y(0, 0) &= E(0, 0) \cdot \sin \alpha \end{aligned} \right\} \quad (37)$$

führt zu

$$\left. \begin{aligned} E_x(d, t) &= E(0, 0) \left( \cos \alpha \cos \beta e^{-k_x d} + \sin \alpha \sin \beta e^{-k_y d} \cdot e^{-i \frac{\omega d \Delta n}{c}} \right) e^{i \omega \left( t - \frac{d n_x}{c} \right)} \\ E_y(d, t) &= E(0, 0) \left( -\cos \alpha \sin \beta e^{-k_x d} + \sin \alpha \cos \beta e^{-k_y d} \cdot e^{-i \frac{\omega d \Delta n}{c}} \right) e^{i \omega \left( t - \frac{d n_x}{c} \right)} \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

Die Intensitäten dieser beiden Wellen werden durch den Kalkspat räumlich getrennt und bei der Photometrie getrennt gemessen. Sie sind gleich

$$\left. \begin{aligned} I_x &= \frac{1}{2} |E_x|^2 = \frac{1}{2} E^2(0, 0) \left( \cos^2 \alpha \cos^2 \beta e^{-2k_x d} + \sin^2 \alpha \sin^2 \beta e^{-2k_y d} + \right. \\ &\quad \left. + 2 \cos \alpha \sin \alpha \cos \beta \sin \beta \cos \frac{\omega d \Delta n}{c} \cdot e^{-(k_x + k_y) d} \right) \\ I_y &= \frac{1}{2} |E_y|^2 = \frac{1}{2} E^2(0, 0) \left( \cos^2 \alpha \sin^2 \beta e^{-2k_x d} + \sin^2 \alpha \cos^2 \beta e^{-2k_y d} - \right. \\ &\quad \left. - 2 \cos \alpha \sin \alpha \cos \beta \sin \beta \cos \frac{\omega d \Delta n}{c} \cdot e^{-(k_x + k_y) d} \right) \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

Die Bestimmung von  $k_x$  und  $k_y$  aus diesen Formeln ist im allgemeinsten Fall kompliziert. Sie setzt z. B. die Kenntnis der Doppelbrechung  $\Delta n$  innerhalb der Absorptionslinien voraus. Strahlt man jedoch unpolarisiertes Licht ein, so verschwinden die „Interferenzglieder“ bei der Mittelung über  $\alpha$  und man hat

$$\left. \begin{aligned} I_x &= \frac{1}{4} E^2(0, 0) \cdot (\cos^2 \beta \cdot e^{-2k_x d} + \sin^2 \beta \cdot e^{-2k_y d}) \\ I_y &= \frac{1}{4} E^2(0, 0) \cdot (\sin^2 \beta \cdot e^{-2k_x d} + \cos^2 \beta \cdot e^{-2k_y d}) \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

Dreht man jetzt den Kristall um die Strahlrichtung, d. h. variiert man  $\beta$ , so erhält man extremale Intensitäten bei den im Fall  $k_x \neq k_y$  aus den Gleichungen

$$\frac{dI_x}{d\beta} = -\frac{dI_y}{d\beta} = 2 \cos \beta \sin \beta (e^{-2k_y d} - e^{-2k_x d}) = 0 \quad (41)$$

folgenden Winkeln

$$\beta_1 = 0, \quad \beta_2 = \frac{\pi}{2}. \quad (42)$$

Das heißt, bei den Extremalwerten stehen die Indikatrixachsen parallel zu den Schwingungsrichtungen im Kalkspat, und die Intensität der Absorptionslinie hat bei dieser Stellung im einen Spektrum ihr Maximum und im andern ihr Minimum, was zu beweisen war. Demnach bekommt man bei dieser Stellung, wenn man ohne Beschränkung der Allgemeinheit  $\beta = 0$  setzt,

$$\left. \begin{aligned} I_x &= \frac{1}{4} E^2(0, 0) \cdot e^{-2k_x d} \\ I_y &= \frac{1}{4} E^2(0, 0) \cdot e^{-2k_y d} \end{aligned} \right\} \quad (43)$$



d.h. die Intensitäten führen ohne Umweg zur experimentellen Bestimmung von  $2k_x$  und  $2k_y$ , d.h.<sup>1</sup>  $f_x$  und  $f_y$ . Benutzt man noch die Tatsache, daß die Absorption von einem um den Winkel  $\vartheta$  gegen die  $x$ -Achse geneigten Dipol  $\mathfrak{P}$  (Fig. 11) her rührt (Ziffer 6), d.h. setzt man

$$f_x = f \cdot \cos^2 \vartheta, \quad f_y = f \cdot \sin^2 \vartheta, \quad (44)$$

so erhält man den Winkel  $\vartheta$  experimentell aus

$$\frac{f_y}{f_x} = \operatorname{tg}^2 \vartheta. \quad (45)$$

Bei *magnetischer* Dipolstrahlung sind  $\mathfrak{E}$  und  $\mathfrak{P}$  durch  $\mathfrak{H}$  und  $\mathfrak{M}$  zu ersetzen.

Göttingen, II. Physikalisches Institut.

<sup>1</sup> HELLWEGE, K. H.: Z. Physik **121**, 588 (1943).

# Spektrum und Struktur kristalliner Europiumsalze.

## II. Europiumbromat $\text{Eu}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

Von

K. H. HELLWEGE und H. G. KAHLE.

Mit 15 Figuren im Text.

(Eingegangen am 16. November 1950.)

Die bereits früher durchgeführte theoretische Analyse des Absorptionsspektrums wird an Hand neuer Aufnahmen mit großer Dispersion (1 Å/mm) verfeinert und ergänzt. Folgende Ergebnisse werden erzielt: 1. Die Kristallsymmetrie ist im Gegensatz zu goniometrischen Messungen und zur Röntgenstrukturanalyse nicht hexagonal, sondern nur pseudohexagonal. Der Kristall besteht aus 6 Sektoren, von denen jeder oberhalb von 67 °K monoklin, unterhalb von 67 °K triklin ist. Die Abweichungen von der Hexagonalität sind bei Zimmertemperatur so klein, daß sie mit Röntgeninterferenzen nicht festgestellt werden konnten. Sie nehmen mit sinkender Temperatur stetig zu. Unterhalb von 67 °K wandern die bei höherer Temperatur energetisch gleichwertigen  $\text{Eu}^{++}$ -Ionen auf drei energetisch verschiedene Gitterplätze ab. — 2. Die reellen Matrixelemente (Mittelwerte über die Elektronenbewegung) der elektrischen Kristallfeldenergie werden an Hand der Störungstheorie aus der Term aufspaltung experimentell bestimmt. Aus ihrer Temperaturabhängigkeit wird auf starke Anisotropie der thermischen Kontraktion des Kristalls geschlossen. — 3. Aus der Intensität der magnetischen Dipolstrahlung werden die Phase eines komplexen Matrixelementes und die Lage der strahlenden magnetischen Dipole relativ zur Indikatrix in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. — 4. Bei Abkühlung verschieben sich alle Linien stark nach rot. Die Verschiebung der Termschwerpunkte ist für die Komponenten eines Multipletts konstant. — 5. Die Linienform ist die des gedämpften Oszillators mit zu schwachen Flügeln.

### 1. Einleitung.

Das Spektrum des kristallinen Europiumbromats  $\text{Eu}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ist bereits vor einigen Jahren von dem einen von uns theoretisch weitgehend analysiert worden<sup>1</sup>. Als experimentelle Basis dieser Analyse dienten die von DEUTSCHBEIN<sup>2</sup> publizierten Absorptions- und Emissionsspektren sowie die von HELMHOLZ<sup>3</sup> angegebene Kristallstruktur des  $\text{Nd}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , von der wegen des völlig gleichen äußeren Habitus der Kristalle angenommen wurde, daß sie mit der des Eu-Bromats identisch sei. Die experimentellen Grundlagen waren jedoch in mehrfacher Hinsicht unbefriedigend. Zunächst sind die DEUTSCHBEINschen

<sup>1</sup> HELLWEGE, K. H.: Göttinger Nachr. math.-physik. Kl. **1947**, 58. — Naturwiss. **34**, 225 (1947).

<sup>2</sup> DEUTSCHBEIN, O.: Ann. Phys. (5) **36**, 183 (1939).

<sup>3</sup> HELMHOLZ, L.: J. Amer. chem. Soc. **61**, 1544 (1939). Strukturbericht E 7, 29 (1939).

Aufnahmen mit relativ kleiner Dispersion gemacht und lagen zudem nur in Reproduktion vor. Zum anderen war auch die von HELMHOLZ angegebene Struktur nicht in allen Einzelheiten gesichert.

Wir haben deshalb das Absorptionsspektrum des sichtbaren Spektralbereiches mit dem großen Konkavgitter des Instituts neu aufgenommen, und zwar im Temperaturbereich von 58 bis 299 K. Dabei haben sich in den Spektren Feinheiten ergeben, die mit der HELMHOLZschen Struktur in Widerspruch stehen, sich aber vollständig theoretisch deuten lassen, wenn man sich die HELMHOLZsche Struktur in Richtung auf eine

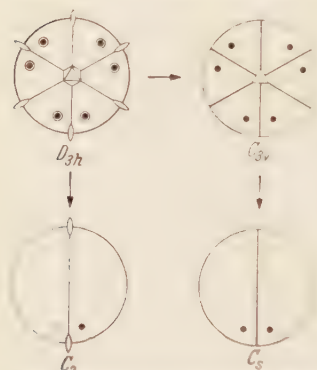


Fig. 1. Symmetrieverringung von  $\text{Eu}^{+++}$  auf  $C_2$  oder von  $D_{3h}$  über  $C_{3v}$  auf  $C_s$ .

geringere Symmetrie deformiert denkt. HELMHOLZ stellt den in hexagonalen<sup>1</sup> Säulen wachsenden Kristall vertikal auf. Dann soll die Punktsymmetrie des  $\text{Eu}^{+++}$ -Ions in erster Näherung (= Idealsymmetrie des  $\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_9^{+++}$ -Komplexes)  $D_{3h}$  mit vertikaler sechszähliger Inversionsachse, unter Berücksichtigung auch der weiter entfernten Gitternachbarn immerhin noch  $C_{3v}$  mit vertikaler dreizähliger Drehachse sein (Fig. 1). Auf Grund unserer Spektren behaupten wir, daß die tatsächliche Symmetrie nur  $C_2$  oder  $C_s$  mit horizontaler zweizähliger Dreh- oder Inversionsachse sein kann, d.h. also, daß entweder

$D_{3h}$  bis zum Verschwinden aller Symmetrieelemente mit Ausnahme einer zweizähligen Drehachse oder  $D_{3h}$  über  $C_{3v}$  bis auf eine vertikale Spiegelebene (= horizontale zweizählige Inversionsachse) deformiert ist. Diese Deformation kann aber, wenigstens bei den höheren Temperaturen, nur gering sein, da die sechszählige Inversionsachse zur Erklärung einiger grober Eigenschaften des Spektrums unentbehrlich ist. Auf die Kristallstruktur wird näher unter Ziffer 4 eingegangen. Vorher behandeln wir zunächst die experimentelle Technik (Ziffer 2), die Veränderungen von Spektrum und Kristall bei tiefen Temperaturen (Ziffer 3), und die theoretische Deutung des Spektrums bei Zimmertemperatur (Ziffer 4).

## 2. Experimentelles.

a) *Substanz*. Zur Verfügung stand ein Präparat unbekannter Herkunft von etwa 0,9 g Masse. Es enthielt nur Spuren anderer Seltener Erden als Verunreinigung, deren Absorptionslinien bei der Diskussion ausgeschlossen wurden. Die pseudo hexagonalen Kristalle wurden aus neutraler wässriger Lösung gezüchtet.

<sup>1</sup> Es wird sich zeigen, daß es sich nur um eine Pseudohexagonalität handelt.

b) Die *spektroskopischen Verfahren* waren dieselben wie in der vorhergehenden Arbeit<sup>1</sup>. Die  $f$ -Werte wurden nach den Formeln<sup>2</sup> für anisotrope Körper bestimmt, und zwar relativ zu der pseudohexagonalen

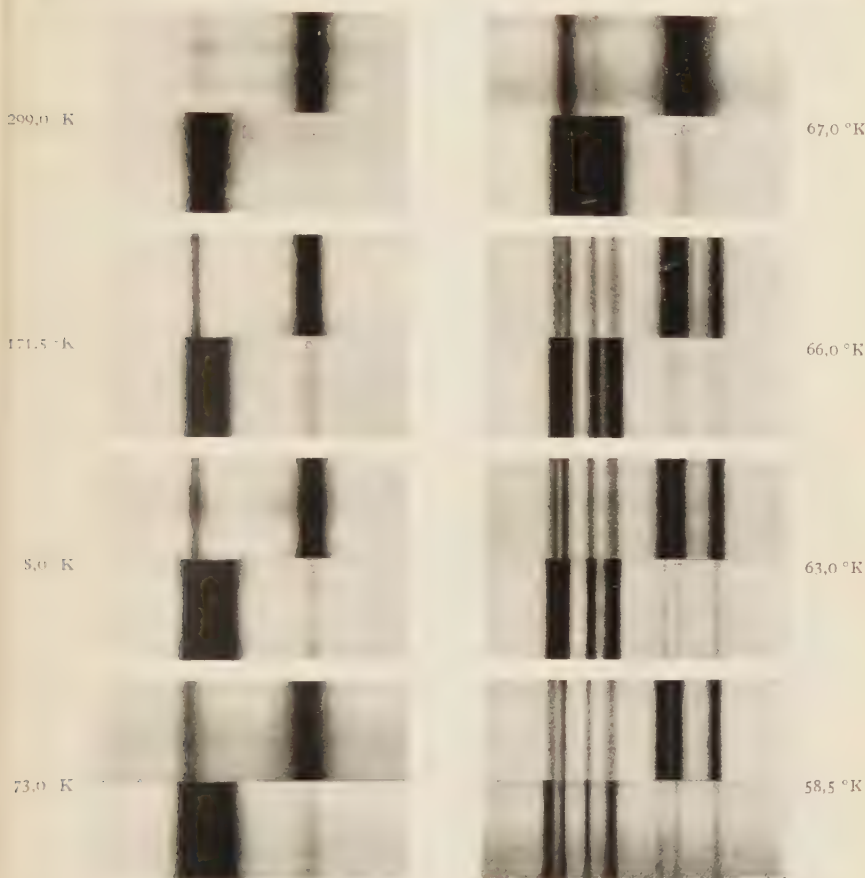


Fig. 2. Übergang  $F_0 \rightarrow {}^5D$ , bei verschiedenen Temperaturen. 6 m-Konkavgitter, zweite Ordnung. Photographisches Positiv. Schichtdicke 1,8 mm. Wellenzahlen wachsen nach rechts. Die Verschiebung der Linien mit der Temperatur kommt nicht zum Ausdruck, da die Liniengruppen jeweils mit dem Schwerpunkt übereinander gelegt sind. Polarisation: Strahlrichtung senkrecht zur pseudohexagonalen Kristallachse. Elektrischer Lichtvektor bei jeder Temperatur im oberen Spektrum senkrecht, im unteren Spektrum parallel zur pseudohexagonalen Kristallachse.

Kristallachse. Bei den tiefsten Temperaturen wurde die Halbwertsbreite kommensurabel mit der Spaltbreite. Wegen der Umständlichkeit des Verfahrens und der Vielzahl der Linien konnte die nötige Korrektur

<sup>1</sup> HELLWEGE, K. H., u. H. G. KAHLE: Z. Physik **129**, 62 (1951), im folgenden als I zitiert.

<sup>2</sup> HELLWEGE, K. H.: Z. Physik **121**, 588 (1943) Gl. (52a, b).



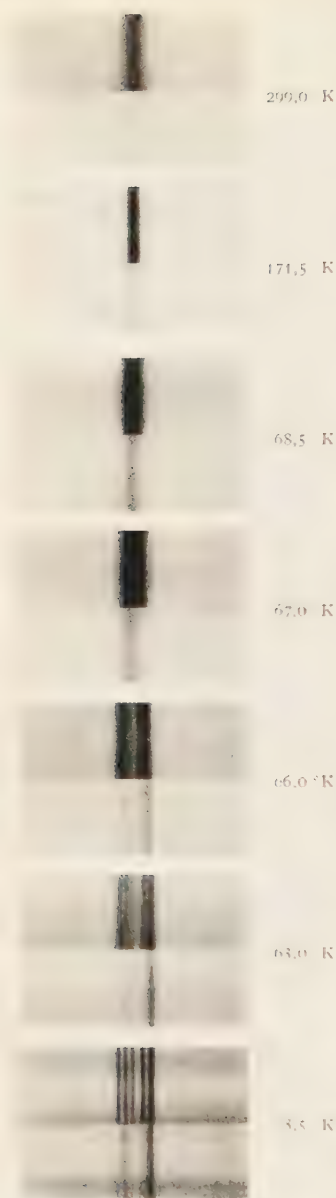


Fig. 3. Übergang  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  bei verschiedenen Temperaturen. Aufnahme und Darstellung wie in Fig. 2. Die am weitesten rechts liegende Komponente bei 58,5°K ist doppelt.

auf verschwindende Spaltbreite nicht durchgeführt werden. Die angegebenen Absorptionskonstanten der Linienmaxima und die  $f$ -Werte sind hier also zu klein. Die im folgenden aus den  $f$ -Werten bei höheren Temperaturen gezogenen Schlüsse werden aber dadurch nicht berührt.

c) Der Temperaturbereich wurde gegenüber der vorhergehenden Arbeit I auf das Gebiet zwischen 273 und 155°K ausgedehnt. Hier wurde Pentan als Kühlflüssigkeit benutzt, wobei die tieferen Temperaturen durch wiederholtes Eingießen von flüssiger Luft in ein das Pentan durchsetzendes Glasrohr erzeugt wurden. Dabei wurde das Pentan durch ein kleines Rührwerk ständig durchmischt.

### 3. Experimentelle Ergebnisse.

Über das Termschema des  $\text{Eu}^{+++}$ -Ions sind folgende Tatsachen bekannt: Tiefstes Multiplett ist  ${}^7F$  in regulärer Termfolge, d.h.  ${}^7F_0$  ist Grundterm<sup>1</sup>. Die nächste Komponente  ${}^7F_1$  liegt bereits etwa  $340\text{ cm}^{-1}$  höher. Sie ist bei Zimmertemperatur gerade noch so stark besetzt, daß von ihr ausgehende Absorptionsübergänge beobachtet wurden. Bei tiefen Temperaturen waren sie bei den uns zur Verfügung stehenden Schichtdicken nicht mehr zu sehen. Alle beobachteten Absorptionsübergänge führen zu den drei tiefsten Komponenten eines ebenfalls regulären Multipletts  ${}^5D$ †. Die im folgenden diskutierten Übergänge sind also  ${}^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_{0,1,2}$ . Jedem dieser Übergänge entspricht im Kristall eine Liniengruppe, da die Terme durch das elektrische Kristallfeld auf-

<sup>1</sup> GOBRECHT, H.: Ann. Phys. (5) **28**, 673 (1937).

† HELLWEGE, K. H.: Göttinger Nachr. math.-physik. Kl. **1947**, 58. Naturwiss. **34**, 225 (1947).

gespalten werden<sup>1</sup>. Der Übergang  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$  ist im Bromatkristall verboten<sup>2</sup>, vgl. Ziffer 4. Die Spektren der Übergänge  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  und  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  sind in den Fig. 2 und 3 wiedergegeben. Bei diesen Aufnahmen war der Strahlvektor  $\vec{\varepsilon}$  des Lichtes senkrecht, der elektrische Vektor senkrecht bzw. parallel zur pseudo-hexagonalen (vertikalen) Kristallachse  $X$  orientiert<sup>3</sup>. Die Ergebnisse der ebenfalls durchgeführten Aufnahme mit  $\vec{\varepsilon} \parallel X$  (unpolarisiertes Licht) sind in den Fig. 4 und 5 in Gestalt von

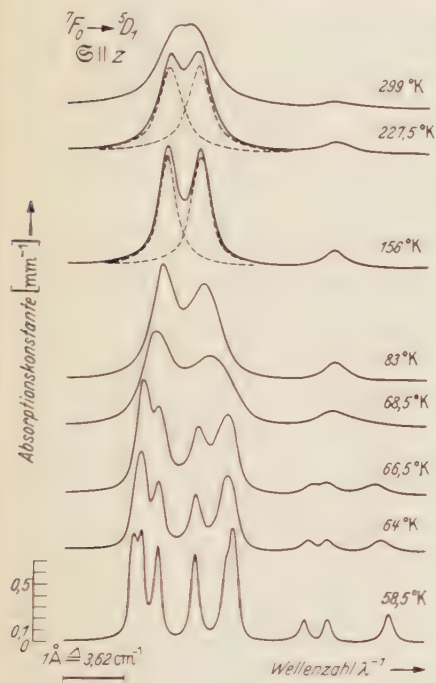


Fig. 4. Übergang  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  bei verschiedenen Temperaturen. Absorptionskurven. Polarisation: Strahlrichtung parallel zur pseudohexagonalen Kristallachse, unpolarisiertes Licht. Sonstige Daten wie bei Fig. 2.

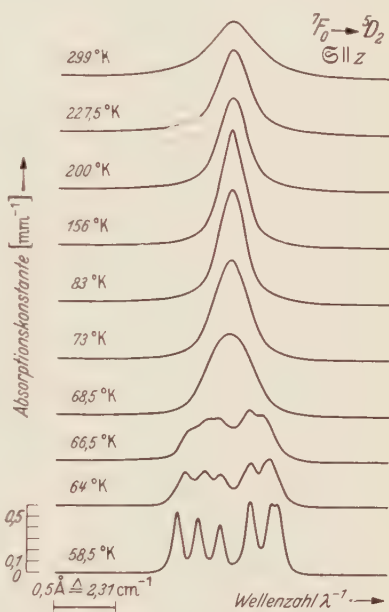


Fig. 5. Übergang  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  bei verschiedenen Temperaturen. Absorptionskurven. Polarisation: Strahlrichtung parallel zur pseudohexagonalen Kristallachse, unpolarisiertes Licht. Sonstige Daten wie bei Fig. 3.

Absorptionskurven dargestellt. Tabelle 1 enthält alle an den verschiedenen Linien quantitativ gemessenen Größen.

Die Figuren zeigen zunächst, daß die Linien bei Übergang zu tiefen Temperaturen in mehrere Komponenten aufspalten, wodurch die Spektren

<sup>1</sup> Die Terme mit  $J=0$  bleiben natürlich einfach.

<sup>2</sup> HELLWEGE, K. H.: Göttinger Nachr. math.-physik. Kl. **1947**, 58. Naturwiss. **34**, 225 (1947).

<sup>3</sup> Wir diskutieren also die Polarisation der Spektren zunächst in bezug auf die auch im Experiment als Bezugsrichtung benutzte pseudo-hexagonale Kristallachse. Daß in Wirklichkeit eine dazu senkrechte zweizählige (horizontale) Achse die physikalisch entscheidende ist, wird sich gerade an der Polarisation zeigen.

Tabelle 1. Absorptionslinien des Europium-Bromats<sup>1</sup>.

Übergang	Temperatur in °K	Wellenlänge in Å	Wellenzahl in cm <sup>-1</sup>	Strahlungsart und Polarisierung bezogen auf die		Oszillatorenstärke je Eu <sup>+++</sup> 10 <sup>-4</sup>	Halbwertsbreite in cm <sup>-1</sup>
				zweizählige Achse	sechszählige Achse		
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	299,0	5257,16	19016,40	$M_{x'}$	$M_{\sigma}$	5,4	2,2
				$M_{y'}$	$M_{\pi}$	0,6	
		5257,78	19017,77	$M_{z'}$	$M_{\sigma}$	6,0	
	273,0	5254,54	19025,88	$M_{x'}$	$M_{\pi}$	4,4	2,6
				$M_{y'}$	$M_{\sigma}$	0,6	
		5257,59	19014,84	$M_{x'}$	$M_{\sigma}$	5,4	
	248,0	5257,20	19016,26	$M_{x'}$	$M_{\pi}$	0,6	2,0
				$M_{y'}$	$M_{\sigma}$	6,0	
		5254,97	19024,37	$M_{x'}$	$M_{\pi}$	4,4	
	227,5			$M_{z'}$	$M_{\sigma}$	0,6	2,35
		5257,96	19013,50	$M_{x'}$	$M_{\sigma}$	5,3	
				$M_{y'}$	$M_{\pi}$	-	
	214,0	5257,54	19015,01	$M_{x'}$	$M_{\sigma}$	6,0	1,75
				$M_{y'}$	$M_{\pi}$	4,4	
		5255,32	19023,02	$M_{x'}$	$M_{\sigma}$	0,6	
	200,0			$M_{z'}$	$M_{\sigma}$	5,3	1,6
		5258,25	19012,46	$M_{x'}$	$M_{\pi}$	0,7	
				$M_{y'}$	$M_{\sigma}$	6,0	
	171,5	5257,81	19014,05	$M_{x'}$	$M_{\pi}$	4,4	1,9
				$M_{y'}$	$M_{\sigma}$	0,6	
		5255,60	19022,04	$M_{x'}$	$M_{\sigma}$	5,2	
	156,0	5258,44	19011,77	$M_{x'}$	$M_{\pi}$	0,8	1,5
				$M_{y'}$	$M_{\sigma}$	6,0	
		5257,99	19013,40	$M_{x'}$	$M_{\pi}$	4,3	
	83,0	5255,80	19021,32	$M_{x'}$	$M_{\sigma}$	0,7	1,8
				$M_{y'}$	$M_{\pi}$	5,2	
		5258,64	19011,05	$M_{x'}$	$M_{\pi}$	0,8	
	156,0	5258,16	19012,78	$M_{x'}$	$M_{\pi}$	4,3	1,7
				$M_{y'}$	$M_{\sigma}$	0,7	
		5255,98	19020,67	$M_{x'}$	$M_{\pi}$	5,1	
	156,0	5259,03	19009,64	$M_{x'}$	$M_{\pi}$	0,9	1,25
				$M_{y'}$	$M_{\sigma}$	6,0	
		5258,52	19011,48	$M_{x'}$	$M_{\pi}$	4,3	
	156,0	5256,36	19019,29	$M_{x'}$	$M_{\sigma}$	0,7	1,5
				$M_{y'}$	$M_{\pi}$	5,0	
		5259,21	19008,99	$M_{x'}$	$M_{\pi}$	1,0	
	156,0	5258,72	19010,76	$M_{x'}$	$M_{\pi}$	6,0	1,3
				$M_{y'}$	$M_{\sigma}$	4,2	
		5256,55	19018,61	$M_{x'}$	$M_{\pi}$	0,8	
	83,0	5259,92	19006,42	$M_{x'}$ , $P_{x'}$	$M_{\sigma}$ , $P_{\sigma}$	6,0	1,6
				$M_{y'}$ , $P_{y'}$	$M_{\pi}$ , $P_{\pi}$	1,1	
		5259,24	19008,88	$M_{x'}$ , $P_{x'}$	$M_{\sigma}$ , $P_{\sigma}$	7,0	
	83,0	5257,20	19016,25	$M_{x'}$ , $P_{x'}$	$M_{\pi}$ , $P_{\pi}$	4,8	2,2
				$M_{y'}$ , $P_{y'}$	$M_{\sigma}$ , $P_{\sigma}$	1,0	

<sup>1</sup> Die Indizes in Spalte 5 bezeichnen die Dipolkomponenten nach dem ( $x'$   $y'$   $z'$ )-System (Fig. 7), die Indizes in Spalte 6 Dipolkomponenten parallel ( $\pi$ ) oder senkrecht ( $\sigma$ ) zur pseudo-hexagonalen  $z$ -Achse.

Tabelle 1. (Fortsetzung.)

1 Übergang	2 Temperatur in °K	3 Wellenlänge in Å	4 Wellenzahl in cm <sup>-1</sup>	5 Strahlungsart und Polarisation bezogen auf die		7 Oszillatorenstärke je Eu <sup>III</sup> -Ion / · 10 <sup>9</sup>	8 Halbwertsbreite in cm <sup>-1</sup>
				zweizählige Achse	sechszählige Achse		
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	78,0	5259,98	19006,20	$M_{x'}, P_{x'}$	$M_{\sigma}, P_{\sigma}$	6,1	1,8
				$M_{y'}, P_{y'}$	$M_{\pi}, P_{\pi}$	1,2	
		5259,22	19008,95	$M_{z'}, P_{z'}$	$M_{\sigma}, P_{\sigma}$	7,2	
		5257,21	19016,22	$M_{y'}, P_{y'}$	$M_{\pi}, P_{\pi}$	4,8	2,1
				$M_{x'}, P_{x'}$	$M_{\sigma}, P_{\sigma}$	1,1	
				$M_{z'}, P_{z'}$	$M_{\sigma}, P_{\sigma}$	6,1	
	73,0	5260,06	19005,91	$M_{y'}, P_{y'}$	$M_{\pi}, P_{\pi}$	1,2	2,0
		5259,22	19008,95	$M_{z'}, P_{z'}$	$M_{\sigma}, P_{\sigma}$	7,3	
		5257,26	19016,04	$M_{y'}, P_{y'}$	$M_{\pi}, P_{\pi}$	4,9	2,4
				$M_{x'}, P_{x'}$	$M_{\sigma}, P_{\sigma}$	1,2	
				$M_{z'}, P_{z'}$	$M_{\sigma}, P_{\sigma}$	6,2	
	70,5	5260,10	19005,77	$M_{y'}, P_{y'}$	$M_{\pi}, P_{\pi}$	1,3	2,3
		5259,22	19008,95	$M_{z'}, P_{z'}$	$M_{\sigma}, P_{\sigma}$	7,4	
		5257,28	19015,96	$M_{y'}, P_{y'}$	$M_{\pi}, P_{\pi}$	5,0	2,8
				$M_{x'}, P_{x'}$	$M_{\sigma}, P_{\sigma}$	1,2	
				$M_{z'}, P_{z'}$	$M_{\sigma}, P_{\sigma}$	6,2	
	68,5	5260,15	19005,59	$M_{y'}, P_{y'}$	$M_{\pi}, P_{\pi}$	1,3	
		5259,20	19009,02	$M_{z'}, P_{z'}$	$M_{\sigma}, P_{\sigma}$	7,5	
		5257,21	19015,93	$M_{y'}, P_{y'}$	$M_{\pi}, P_{\pi}$	5,0	3,5
				$M_{x'}, P_{x'}$	$M_{\sigma}, P_{\sigma}$	1,3	
	66,5	5260,32	19004,97		$M_{\sigma}, M_{\pi}$		
		5260,08	19005,84		$P_{\sigma}, P_{\pi}$		
		5259,44	19008,16				
		5258,98	19009,82				
		5257,61	19014,77		$M_{\pi}, M_{\sigma}$		
		5257,35	19015,71		$P_{\pi}, P_{\sigma}$		
	64,0	5256,54	19018,04				
		5260,38	19004,76		$M_{\sigma}, M_{\pi}$		
		5260,01	19005,81		$P_{\sigma}, P_{\pi}$		
		5259,48	19008,01				
		5258,93	19010,00				
		5257,64	19014,66		$M_{\pi}, M_{\sigma}$		
	60,0	5257,33	19015,79		$P_{\pi}, P_{\sigma}$		
		5256,45	19018,36				
		5260,48	19004,40				
		5260,35	19004,87				
		5260,09	19005,81		$M_{\sigma}, M_{\pi}$		
		5259,49	19007,97		$P_{\sigma}, P_{\pi}$		≈ 0,5
		5259,00	19009,75				
		5258,88	19010,18				
		5257,75	19014,27		$M_{\pi}, M_{\sigma}$		≈ 0,55
		5257,38	19015,60		$P_{\pi}, P_{\sigma}$		
		5256,42	19019,08				
	58,5	5260,50	19004,33				
		5260,39	19004,72				
		5260,10	19005,77		$M_{\sigma}, M_{\pi}$		≈ 0,5
		5259,51	19007,90		$P_{\sigma}, P_{\pi}$		
		5258,97	19009,85				
		5258,89	19010,14				



Tabelle 1. (Fortsetzung.)

1	2	3	4	5	6	7	8
Übergang	Temperatur in °K	Wellenlänge in Å	Wellenzahl in cm <sup>-1</sup>	Strahlungsart und Polarisierung bezogen auf die		Oszillatorenstärke je Eu <sup>+++</sup> -Ion 10 <sup>3</sup>	Halbwertsbreite in cm <sup>-1</sup>
				zweizählige Achse	sechszählige Achse		
${}^7F_0 \rightarrow {}^6D_1$	58,5	5257,75 5257,38 5256,40	19014,27 19015,60 19019,15	$\left\{ \begin{array}{c} - \\ \end{array} \right\} \quad \left\{ \begin{array}{c} M_{\pi}, M_{\sigma} \\ P_{\pi}, P_{\sigma} \end{array} \right\}$		—	$\approx 0,55$
${}^7F_0 \rightarrow {}^6D_2$	209,0	4650,80	21405,68	$\left\{ \begin{array}{c} P_{x'}, (P_{x'})^1 \\ P_{y'}, (P_{y'})^1 \\ P_{z'}, (P_{z'})^1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{c} P_{\sigma} \\ P_{\pi} \\ P_{\sigma} \end{array} \right\}$	5,8 1,0 5,8	$\left\{ \begin{array}{c} 2,2 \\ 2,0 \end{array} \right\}$
	273,0	4651,13	21494,15	$\left\{ \begin{array}{c} P_{x'}, (P_{x'})^1 \\ P_{y'}, (P_{y'})^1 \\ P_{z'}, (P_{z'})^1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{c} P_{\sigma} \\ P_{\pi} \\ P_{\sigma} \end{array} \right\}$	1,0 5,8 5,8	$\left\{ \begin{array}{c} 1,75 \\ 1,5 \end{array} \right\}$
	248,0	4651,43	21492,77	$\left\{ \begin{array}{c} P_{x'}, (P_{x'})^1 \\ P_{y'}, (P_{y'})^1 \\ P_{z'}, (P_{z'})^1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{c} P_{\sigma} \\ P_{\pi} \\ P_{\sigma} \end{array} \right\}$	1,0 5,7 1,1	$\left\{ \begin{array}{c} 1,45 \\ 1,35 \end{array} \right\}$
	227,5	4651,68	21491,61	$\left\{ \begin{array}{c} P_{x'}, (P_{x'})^1 \\ P_{y'}, (P_{y'})^1 \\ P_{z'}, (P_{z'})^1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{c} P_{\sigma} \\ P_{\pi} \\ P_{\sigma} \end{array} \right\}$	5,7 1,1 5,7	$\left\{ \begin{array}{c} 1,35 \\ 1,2 \end{array} \right\}$
	214,0	4651,83	21490,92	$\left\{ \begin{array}{c} P_{x'}, (P_{x'})^1 \\ P_{y'}, (P_{y'})^1 \\ P_{z'}, (P_{z'})^1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{c} P_{\sigma} \\ P_{\pi} \\ P_{\sigma} \end{array} \right\}$	1,1 5,7 1,1	$\left\{ \begin{array}{c} 1,1 \\ 1,1 \end{array} \right\}$
	200,0	4651,99	21490,17	$\left\{ \begin{array}{c} P_{x'}, (P_{x'})^1 \\ P_{y'}, (P_{y'})^1 \\ P_{z'}, (P_{z'})^1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{c} P_{\sigma} \\ P_{\pi} \\ P_{\sigma} \end{array} \right\}$	5,7 1,1 5,7	$\left\{ \begin{array}{c} 1,25 \\ 1,4 \end{array} \right\}$
	171,5	4652,26	21488,93	$\left\{ \begin{array}{c} P_{x'}, (P_{x'})^1 \\ P_{y'}, (P_{y'})^1 \\ P_{z'}, (P_{z'})^1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{c} P_{\sigma} \\ P_{\pi} \\ P_{\sigma} \end{array} \right\}$	1,1 5,6 1,2	$\left\{ \begin{array}{c} 1,9 \\ 2,2 \end{array} \right\}$
	156,0	4652,38	21488,38	$\left\{ \begin{array}{c} P_{x'}, (P_{x'})^1 \\ P_{y'}, (P_{y'})^1 \\ P_{z'}, (P_{z'})^1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{c} P_{\sigma} \\ P_{\pi} \\ P_{\sigma} \end{array} \right\}$	5,6 1,2 6,0	$\left\{ \begin{array}{c} 1,6 \\ 1,6 \end{array} \right\}$
	83,0	4652,92	21485,88	$\left\{ \begin{array}{c} P_{x'}, (P_{x'})^1 \\ P_{y'}, (P_{y'})^1 \\ P_{z'}, (P_{z'})^1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{c} P_{\sigma} \\ P_{\pi} \\ P_{\sigma} \end{array} \right\}$	1,6 6,1 1,8	$\left\{ \begin{array}{c} 1,4 \\ 1,6 \end{array} \right\}$
	78,0	4652,97	21485,65	$\left\{ \begin{array}{c} P_{x'}, (P_{x'})^1 \\ P_{y'}, (P_{y'})^1 \\ P_{z'}, (P_{z'})^1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{c} P_{\sigma} \\ P_{\pi} \\ P_{\sigma} \end{array} \right\}$	6,1 1,8 6,3	$\left\{ \begin{array}{c} 1,9 \\ 1,9 \end{array} \right\}$
	73,0	4652,99	21485,56	$\left\{ \begin{array}{c} P_{x'}, (P_{x'})^1 \\ P_{y'}, (P_{y'})^1 \\ P_{z'}, (P_{z'})^1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{c} P_{\sigma} \\ P_{\pi} \\ P_{\sigma} \end{array} \right\}$	1,9 6,4 1,9	$\left\{ \begin{array}{c} 1,9 \\ 2,2 \end{array} \right\}$
	70,5	4653,02	21485,42	$\left\{ \begin{array}{c} P_{x'}, (P_{x'})^1 \\ P_{y'}, (P_{y'})^1 \\ P_{z'}, (P_{z'})^1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{c} P_{\sigma} \\ P_{\pi} \\ P_{\sigma} \end{array} \right\}$	6,5 2,0 2,0	$\left\{ \begin{array}{c} 2,2 \\ 2,2 \end{array} \right\}$
	68,5	4653,03	21485,38	$\left\{ \begin{array}{c} P_{x'}, (P_{x'})^1 \\ P_{y'}, (P_{y'})^1 \\ P_{z'}, (P_{z'})^1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{c} P_{\sigma} \\ P_{\pi} \\ P_{\sigma} \end{array} \right\}$		
	66,5	4653,30	21484,13	$\left\{ \begin{array}{c} P_{x'}, P_{y'} \\ (P_{x'}) \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{c} P_{\sigma}, P_{\pi} \end{array} \right\}$		
		4653,15	21484,82				
		4653,02	21485,42				
		4652,83	21486,30				
		4652,68	21487,00	$\left\{ \begin{array}{c} P_{x'}, P_{y'} \\ (P_{x'}) \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{c} P_{\sigma}, P_{\pi} \end{array} \right\}$		
	64,0	4653,35	21483,90				
		4653,18	21484,68				
		4653,04	21485,33				
		4652,80	21486,44	$\left\{ \begin{array}{c} P_{y'}, P_{x'} \\ (P_{x'}) \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{c} P_{\pi}, P_{\sigma} \end{array} \right\}$		
		4652,63	21487,22				
		4651,26	21493,55				
		4651,02	21494,66				
		4650,70	21496,14				

<sup>1</sup> Ein zu  $z'$  paralleler elektrischer Dipol ist theoretisch zu erwarten (s. Fig. 8). Ob er wirklich vorhanden ist, kann das Experiment erst klären, wenn ein Sektor eines sechseckigen Kristalls für sich allein untersucht wird.

Tabelle 1. (Fortsetzung.)

Übergang	Temperatur in °K	Wellenlänge in Å	Wellenzahl in cm <sup>-1</sup>	Strahlungsart und Polari- sation bezogen auf die		Oszilla- toren- stärke je Eu <sup>+++</sup> - Ion $f \cdot 10^9$	Halb- werts- breite in cm <sup>-1</sup>
				zweizählige Achse	sechszählige Achse		
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	00,0	4653,40	21483,67	$\left. \begin{matrix} P_{x'}, P_{y'} \\ (P_{x'}) \end{matrix} \right\} P_{\sigma}, P_{\pi}$		—	$\approx 0,45$
		4653,22	21484,50				
		4653,07	21485,20				
		4652,82	21486,35				
		4652,62	21487,27				
		4651,28	21493,46				
	58,5	4651,03	21494,61	$\left. \begin{matrix} P_{y'}, P_{x'} \\ (P_{x'}) \end{matrix} \right\} P_{\pi}, P_{\sigma}$		—	—
		4650,70	21496,14				
		4653,41	21483,62				
		4653,23	21484,54				
		4653,06	21485,24				
		4652,81	21486,40				
		4652,65	21487,13				
		4652,58	21487,45				
		4651,30	21493,37				
		4651,05	21494,52				
		4650,70	21496,14				
${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$	299,0	5932,25	16852,4	$\left. \begin{matrix} M_{y'}, (M_{x'}) \\ M_{x'}, M_{y'} \\ (M_{y'}) \end{matrix} \right\} M_{\pi}, (M_{\sigma})$		—	—
		5914,75	16904,2				

wesentlich komplizierter werden. Diese Erscheinung ist bereits von den Bromaten anderer SE bekannt<sup>1</sup> und am Pr-Bromat und Nd-Bromat näher untersucht worden<sup>2</sup>. Sie rührt von einer *Umwandlung des Kristallgitters* her, die in 2 Teilprozessen verläuft<sup>2</sup>:

1. Übergang von der sechszähligen zur *höchstens noch zweizähligen* Symmetrie. Hierdurch werden alle im sechszähligen Feld noch zweifach entarteten Terme und damit die vom (einfachen!) Grundterm  ${}^7F_0$  aus zu ihnen führenden Linien in 2 Komponenten aufgespalten. Dieser Prozeß läßt sich in den Fig. 3 und 5 an der einen Linie des Übergangs  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  und in den Fig. 2 und 4 an der langwelligeren (linken) Linie des Überganges  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  deutlich verfolgen. Er ist bei etwa 67 °K abgeschlossen, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen am Pr-Bromat<sup>2</sup>. Näheres über den Ablauf dieser Strukturumwandlung siehe am Ende von Ziffer 4.

2. Abwandern der Eu<sup>+++</sup>-Ionen von (innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit) energetisch gleichwertigen Gitterplätzen auf energetisch verschiedenwertige Gitterplätze. Dadurch wird das beobachtete

<sup>1</sup> SPEDDING, F. H., u. F. S. BEAR: Phys. Rev. **44**, 287 (1933). — MERZ, A.: Ann. Phys. (5) **28**, 569 (1937).

<sup>2</sup> HELLWEGE, A.-M. u. K. H.: Z. Physik **127**, 334 (1950).

Spektrum eine Überlagerung von so vielen verschiedenen Spektren, wie es energetisch verschiedene Ionensorten gibt, d.h. die Linien (nicht Terme!) spalten in entsprechend viele Komponenten auf. Dieser Effekt ist unterhalb von 67 °K an allen Linien deutlich zu sehen. Abzählen der Linien führt übereinstimmend zu der Anzahl von *drei* energetisch unterschiedenen Ionensorten.

Nachdem somit die beim Abkühlen beobachteten Prozesse im Prinzip geklärt sind, werden wir uns bei der theoretischen Deutung des Spektrums zunächst auf Zimmertemperatur beschränken, aber am Ende von Ziffer 4 noch einmal auf das Verhalten bei tiefen Temperaturen zurückkommen.

#### 4. Theoretische Deutung.

In Übereinstimmung mit dem in der Einleitung Gesagten setzen wir zunächst voraus, das auf das  $\text{Eu}^{3+}$ -Ion wirkende elektrische Kristallfeld habe die Symmetrie  $D_{3h}$ . Dann spaltet jeder Elektronenterm des  $\text{Eu}^{3+}$ -Ions im Kristall in eine Reihe von einfachen oder zweifach entarteten Komponenten auf, von denen die einfachen durch zwei Kristallquantenzahlen  $\mu_I$  und  $S$ , die zweifachen durch 2 Werte der Quantenzahl  $\mu_I$  charakterisiert sind. Die Quantenzahl  $\mu_I$  mit dem Wertevorrat  $\mu_I = 0, \pm 1, \pm 2, 3$  ist durch die vertikale sechszählige Drehinversionsachse, die Quantenzahl  $S$  mit dem Wertevorrat  $S = \pm 1$  durch eine vertikale Spiegelebene definiert. Da keine weiteren unabhängigen Symmetrieelemente in  $D_{3h}$  vorkommen, gibt es auch nur diese beiden Kristallquantenzahlen<sup>1</sup>. Strahlende Übergänge zwischen zwei derartigen Komponenten  $i$  und  $k$  müssen die folgenden Auswahlregeln erfüllen, die gleich so allgemein geschrieben werden sollen, daß sie auch auf Felder mit anderer Zähligkeit der Drehinversionsachse anwendbar sind. Sei  $p$  die Zähligkeit, die  $z$ -Achse die Richtung der Drehinversionsachse,  $P$  das elektrische und  $M$  das magnetische Übergangsmoment. Dann ist bei elektrischer Dipolstrahlung<sup>1</sup>

$$\left. \begin{aligned} (P_x)_{ik} \neq 0 \text{ nur, wenn } \Delta\mu_I &\equiv \pm \left(1 + \frac{p}{2}\right) \pmod{p} \text{ und } S_i = S_k, \\ (P_y)_{ik} \neq 0 \text{ nur, wenn } \Delta\mu_I &\equiv \pm \left(1 + \frac{p}{2}\right) \pmod{p} \text{ und } S_i = S_k, \\ (P_z)_{ik} \neq 0 \text{ nur, wenn } \Delta\mu_I &\equiv \frac{p}{2} \pmod{p} \text{ und } S_i = S_k, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

und bei magnetischer Dipolstrahlung<sup>2</sup>

$$\left. \begin{aligned} (M_x)_{ik} \neq 0 \text{ nur, wenn } \Delta\mu_I &\equiv \pm 1 \pmod{p} \text{ und } S_i = -S_k, \\ (M_y)_{ik} \neq 0 \text{ nur, wenn } \Delta\mu_I &\equiv \pm 1 \pmod{p} \text{ und } S_i = S_k, \\ (M_z)_{ik} \neq 0 \text{ nur, wenn } \Delta\mu_I &\equiv 0 \pmod{p} \text{ und } S_i = S_k. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

<sup>1</sup> HELLWEGE, K. H.: Ann. Phys. (6) **4**, 95, 357 (1948).

<sup>2</sup> HELLWEGE, K. H.: Ann. Phys. (6) **4**, 127 (1948)

Ist mindestens einer der an einem Übergang beteiligten Terme doppelt, d.h. ist hier die Spiegelungsquantenzahl  $S$  nicht definiert, so ist allein die  $\Delta\mu_I$ -Regel maßgebend.

Die magnetische (nicht aber die elektrische!) Dipolstrahlung muß außerdem die Regel

$$\Delta J = 0, \pm 1, \quad (0 \rightarrow 0 \text{ verboten}), \quad (3)$$

für die Drehimpulsquantenzahl  $J$  befolgen<sup>1</sup>.

Fig. 6 zeigt im linken Teil das theoretisch vorhergesagte Termschema in  $D_{3h}$ , einschließlich der auf Grund der Auswahlregeln erlaubten

Absorptions- und wichtigsten Emissionsübergänge<sup>2</sup>. Charakteristisch ist das Verbot der gelben Linie  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$  und aller Linien der blauen Gruppe  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  mit Ausnahme einer einzigen durch die Regeln (3) und (4), d.h. wesentlich durch die sechszählige Inversionsachse. Da im Gegensatz zu Europiumsalzen niedrigerer Symmetrie die gelbe Linie wirklich fehlt und die blaue Gruppe wirklich nur eine Linie mit überdies der richtigen Polarisation aufweist, muß die sechszählige Achse zumindest in guter Annäherung in der Punktsymmetrie des  $\text{Eu}^{+++}$ -Ions realisiert sein. Dann sollte der Übergang  ${}^7F_0 \rightarrow {}^7F_1$  im Grünen wegen (1) für elektrische Dipolstrahlung verboten sein und wegen (2) und (3) aus zwei streng senkrecht zueinander polarisierten Linien reiner magnetischer Dipolstrahlung bestehen. Auch dies ist nach den Fig. 2 und 4 in sehr guter Annäherung der Fall.

Bei genauere Betrachtung sieht man jedoch folgende Abweichungen von dem geschilderten Bild.

1. Die langwelligere Linie von  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ , die bei tieferen Temperaturen deutlich in 2 Komponenten aufspaltet, zeigt diese Aufspaltung

<sup>1</sup> VAN VLECK, J. H.: J. phys. Chem. **41**, 67 (1937). Siehe auch K. H. HELLWEGE u. H. G. KAHLE: I.

<sup>2</sup> Einzelheiten der Begründung siehe bei K. H. HELLWEGE: Göttinger Nachr. math.-physik. Kl. **1947**, 58. — Naturwiss. **34**, 225 (1947).

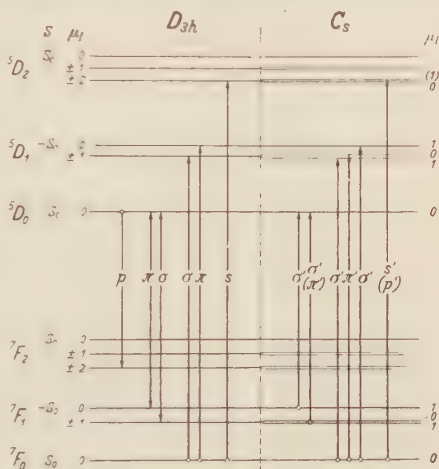


Fig. 6. Termschema und Übergänge im hexagonalen  $D_{3h}$  und monoklinen  $C_s$  Kristallfeld. Es bedeuten  $p, p'$  bzw.  $s, s'$  elektrische Dipole und  $\pi, \pi'$  bzw.  $\sigma, \sigma'$  magnetische Dipole parallel bzw. senkrecht zur kristallographischen Hauptachse. Zwei durch Schraffur verteilte Terme konnten infolge der endlichen Linienbreite experimentell nicht aufgelöst werden.



in geringem Maße schon bei Zimmertemperatur (Fig. 2, 4). Das heißt, die beim Abkühlen eintretende Verringerung der Symmetrie auf Zweizähligkeit (Ziffer 3) ist schon bei Zimmertemperatur angedeutet.

2. Die Linien sind nicht streng parallel oder senkrecht zur (pseudo-)hexagonalen Achse polarisiert. Zwei von den drei Komponenten von  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  z. B. „greifen in das andere Spektrum durch“, während die mittlere Komponente streng polarisiert ist.

Diese Polarisation ist nur auf folgende Weise zu verstehen: Die unter 1. geforderte zweizählige Dreh- oder Inversionsachse steht senkrecht auf der sechszähligen Pseudochse (etwa in  $z'$  Richtung Fig. 7).

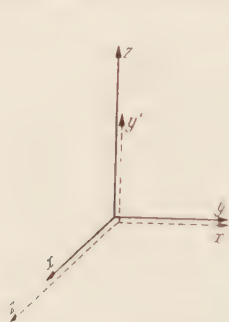


Fig. 7.

Fig. 7. Die beiden benutzten Koordinatensysteme,  $z$ -Achse = pseudo-hexagonale Kristallachse,  $z'$ -Achse = zweizählige Drehinversionsachse.

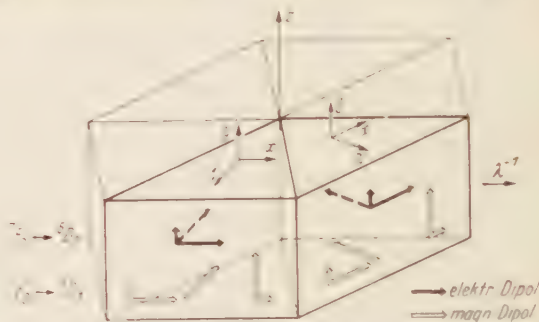


Fig. 8.

Fig. 8. Lage der absorbierenden Dipole in den monoklinen Sektoren des pseudo-hexagonalen Kristalls. Die Dipole einer Liniengruppe sind nach wachsenden Wellenzahlen nebeneinander gezeichnet, so daß ein direkter Vergleich mit den Fig. 2–5 möglich ist.

Dann verlangt die Theorie<sup>1</sup> Aufspaltung des Terms  ${}^5D_1$  in 3 Komponenten, von denen zwei zu  $\mu_I = 1$  gehören und eine  $\mu_I = 0$  hat<sup>2</sup>. Da  ${}^7F_0$  zu  $\mu_I = 0$  gehört, liefert der Übergang  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  auf Grund der Auswahlregel (2) ( $p = 2$ ,  $S$  nicht definiert,  $x', y', z'$  statt  $x, y, z$ ) einen magnetischen Dipol parallel  $z'$  und zwei magnetische Dipole in der dazu senkrechten Ebene. Die Lage der beiden Dipole in dieser Ebene wird durch die zweizählige Achse natürlich nicht festgelegt, erst die Tatsache, daß die Punktsymmetrie *beinahe* sechszählige um die pseudo-hexagonale Kristallachse ( $z$ -Achse) ist, führt dazu, daß der eine *beinahe* parallel, der andere *beinahe* senkrecht zu dieser Achse liegt. Der „Durchgriff“ der beiden Linien in das jeweils andere Spektrum in Fig. 2 und 4 ist also ein direktes Maß für die Abweichung der Punktsymmetrie

<sup>1</sup> HELLWEGE, K. H.: Ann. Phys. (6) **4**, 95, 357 (1948).

<sup>2</sup> Die Quantenzahl  $\mu_I$  ist definiert durch die  $z'$ -Achse, in der wir speziell eine zweizählige Inversionsachse annehmen. Dieser Fall ist in der rechten Hälfte der Fig. 6 vorausgesetzt. Im Fall einer zweizähligen Drehachse verläuft die Diskussion völlig analog, nur mit der Quantenzahl  $\mu$  statt  $\mu_I$ .

am Ort des  $\text{Eu}^{+++}$ -Ions von der Hexagonalität. Diese Abweichung muß gering sein, da sonst die gelbe Linie  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$  und die restlichen Komponenten der blauen Gruppe  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  mit merklicher Intensität auftreten müßten<sup>1</sup>. In Fig. 8 ist dargestellt, wie die absorbierenden Dipole in einer auf der Basis liegenden Platte des pseudo-hexagonalen Kristalles liegen. Dabei ist die zweizählige  $z'$ -Achse radial gelegt, obwohl auch eine Lage parallel zu der Sechseckkante mit dem Spektrum vereinbar wäre. Der gestrichelt gezeichnete elektrische Dipol ist mit großer Wahrscheinlichkeit vorhanden, aber wegen zu kleiner Aufspaltung des im hexagonalen Feld doppelten Terms durch das zweizählige Feld von den anderen Dipolen nicht abtrennbar.

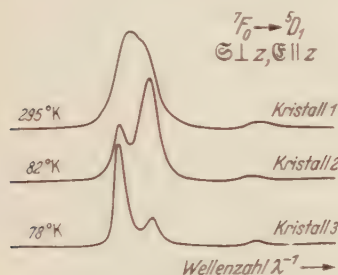


Fig. 9.

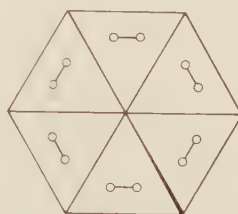


Fig. 10.

Fig. 9. Übergang  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ . Abhängigkeit der relativen Linienintensitäten vom benutzten Kristallplättchen.

Fig. 10. Konoskopisches Bild einer pseudo-hexagonalen Kristallplatte nach H. SCHUMANN. Die Durchstoßungspunkte der beiden optischen Achsen sind in jedem Sektor eingezeichnet. Rechts unten die unsymmetrische Sektorengrenze.

Der pseudo-hexagonale äußere Habitus der Kristalle kann nur dadurch erklärt werden, daß sich sechs in sich zweizählige Sektoren in der gezeichneten Weise zu einer pseudo-hexagonalen Säule zusammensetzen. Wenn das richtig ist, muß das Intensitätsverhältnis bestimmter Linien davon abhängen, welche der 6 Sektoren bei einer Aufnahme gleichzeitig durchstrahlt werden<sup>2</sup>. Das ist nach Fig. 9 tatsächlich der Fall: Die drei verschiedenen Kristallplatten 1 bis 3 waren an verschiedenen Stellen aus größeren Kristallen herausgeschnitten. Um ferner die in der Umgebung des  $\text{Eu}^{+++}$ -Ions sichergestellte Zweizähligkeit auch über größere Kristallbereiche zu prüfen, wurde eine auf der Basis liegende Kristallplatte im konoskopischen Bild unter dem Polarisationsmikroskop untersucht<sup>3</sup>. Wie Fig. 10 zeigt, ist jeder Sektor einwandfrei

<sup>1</sup> Vgl. z.B. das Spektrum des  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in der voranstehenden Arbeit I.

<sup>2</sup> Aufnahmen an einzelnen Sektoren werden vorbereitet.

<sup>3</sup> Wir danken Herrn Prof. H. SCHUMANN vom Sedimentpetrographischen Institut herzlich für die Durchführung dieser Kontrolle. Eine ausführliche Veröffentlichung der Ergebnisse im Vergleich mit den Bromaten der übrigen Seltenen Erden durch Herrn Prof. SCHUMANN wird an anderer Stelle erfolgen.

optisch zweiachsig mit der Ebene der optischen Achsen senkrecht auf der Basisfläche und parallel zur Sechseckkante und mit vertikaler spitzer Bisektrix. Doch ist der Winkel zwischen den optischen Achsen nur klein ( $\sim 4^\circ$ ) und der Sektorwinkel  $\alpha$  ziemlich genau, aber nicht exakt gleich  $60^\circ$ , so daß die volle Überdeckung der Ebene nicht durch sechs genau gleich große Sektoren erfolgt.

Bei Abkühlung auf tiefe Temperaturen bleibt die Zweizähligkeit jedes einzelnen Kristallsektors, kennlich an der strengen Polarisation des  $\mu_I = 0 \rightarrow \mu_I = 0$ -Überganges von  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ , zunächst erhalten. Unterhalb von etwa 70° K. zusammen mit der Differenzierung der verschiedenen Ionensorten, fängt aber auch diese Linie an, in das andere Spektrum überzugreifen, d.h. die Punktsymmetrie wird sogar triklin. Hierbei wird die Abweichung von der Hexagonalität so groß, daß in der blauen Gruppe  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  ein weiterer Übergang mit schwacher Intensität erlaubt wird, und zwar handelt es sich um drei eng zusammenliegende Linien. Wegen der drei verschiedenen Ionensorten muß man also wohl annehmen, daß es sich bei jedem Ion um den einfachen Übergang  $\mu_I = 0 \rightarrow \mu_I = 0$  ( $\mu_I$  definiert durch die pseudo-hexagonale  $z$ -Achse) handelt. Dasselbe folgt auch aus der Polarisation, da den Linien Dipole mit stark überwiegender  $z$ -Komponente entsprechen.

##### 5. Die Matrixelemente des elektrischen Kristallfeldes und der thermische Kontraktion des Kristallgitters.

Durch Anwendung der in der Arbeit I für zweizählige Kristallfelder entwickelten Methoden auf einen einzelnen Sektor lassen sich auch im Eu-Bromat die Matrixelemente des Kristallfeldes experimentell bestimmen und daraus Aussagen z.B. über die thermische Kontraktion des Kristallgitters oder über die Lage der absorbierenden magnetischen Dipole gewinnen. Die Darstellung schließt sich eng an die Arbeit I an. Alle dort unter den Ziffern 5 bis 7 entwickelten Formeln sind nach Ersatz von  $(x, y, z)$  durch  $(x', y', z')$  einfach zu übernehmen.

Auf Grund der polarisationsoptischen Ergebnisse (s. Fig. 10) müssen die Achsen der Indikatrix gerade die  $x' y' z'$ -Achsen der Fig. 8 sein. Auch aus Symmetriegründen muß diese Wahl als die richtige angesehen werden, denn in dem von der Punktsymmetrie fast realisierten Grenzfall  $D_{3h}$  liegt die  $x'$ -Achse in einer vertikalen Spiegelebene und die  $z'$ -Achse ist zweizählig, d.h. das Feld enthält ein rhombisches Feld mit den Achsen  $x' y' z'$  der Fig. 8.

Aus der *Aufspaltung* der beiden Terme mit  $J = 1$  im zweizähligen Kristallfeld ergeben sich (zunächst bei 290° K.) nach Tabelle 1 die folgenden Eigenwerte und Matrixelemente:

Bei  ${}^5D_1$  (299 °K):

$$\left. \begin{aligned} W_0 &= -2,25 \text{ cm}^{-1}; & V_{00} = (V_{20})_{00} &= -2,25 \text{ cm}^{-1}, \\ W_1 &= -5,86 \text{ cm}^{-1}; & V_{11} = -\frac{1}{2} V_{00} - (V_{20})_{11} &= -1,12 \text{ cm}^{-1}, \\ W_{-1} &= -3,62 \text{ cm}^{-1}; & [V_{1-1}] = [V_{22}]_{1-1} &= +4,74 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Bei  ${}^7F_1$  (299 °K):

$$\left. \begin{aligned} W_0 &= -17,3 \text{ cm}^{-1}; & V_{00} = (V_{20})_{00} &= -17,3 \text{ cm}^{-1}, \\ W_1 &= +34,5 \text{ cm}^{-1}; & V_{11} = -\frac{1}{2} V_{00} - (V_{20})_{11} &= +8,6 \text{ cm}^{-1}, \\ W_{-1} &= -17,3 \text{ cm}^{-1}; & [V_{1-1}] = [V_{22}]_{1-1} &= +25,9 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Die zugehörigen Zustände nullter Näherung im Kristall sind die in Gl. (14) der Arbeit I angegebenen, mit der Quantenzahl  $\mu_I$  an Stelle von  $\mu$ .

Bei  ${}^7F_1$  sind [ebenso wie im Chlorid, vgl. I (16/17)] die Energien und Matrixelemente betragsmäßig größer als bei  ${}^5D_1$ , und zwar  $V_{00}$  und  $V_{11}$  um den Faktor 7,68,  $V_{1-1}$  um den Faktor 5,46. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß bei  ${}^7F_1$  nicht nur die Aufspaltung größer ist als bei  ${}^5D_1$ , sondern daß auch die Linienbreite der Gruppe  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$  infolge der relativ großen Breite der  ${}^7F_1$ -Terme wesentlich größer als bei  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  ist, so daß die schwache Aufspaltung nicht getrennt, d.h.  $W_0 = W_1$  gemessen wurde<sup>1</sup>.

Wie Fig. 11 zeigt, verschieben sich die Linien sehr stark mit sinkender Temperatur, und zwar nach kleineren Wellenzahlen. Die vertikalen Striche bedeuten Halbwertsbreiten. Diese nehmen mit sinkender Temperatur zunächst in der bekannten Weise ab, unterhalb von 450 °K jedoch wieder zu, da sich hier die Differenzierung der drei verschiedenen Ionensorten bereits bemerkbar macht (s. auch Fig. 4). Die Maxima der Linien sind oberhalb von 450 °K durch die Auflösung von Photometerkurven (s. Fig. 4 oben) gewonnen, die Lage der Linien ist also selbst bei nicht ganz getrennten Linienpaaren sehr genau bestimmt.

Die gemessenen Linienverschiebungen sind die Differenzen zwischen den Verschiebungen des unteren und jeweiligen oberen Terms. Sie lassen sich beim Übergang  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  aufspalten in die Differenz der Verschiebungen des einfachen unteren Terms  ${}^7F_0$  und des Schwerpunktes der 3 Komponenten von  ${}^5D_1$  einerseits und die Verschiebung der Komponenten von  ${}^5D_1$  gegen ihren Schwerpunkt andererseits. Letztere liefert die Temperaturabhängigkeit der Matrixelemente. Sie

<sup>1</sup> Wegen der Breite und gleichzeitigen Schwäche der Linien konnten sie ausnahmsweise nicht am 6 m-Gitter, sondern nur an einem Dreiprismenapparat mit der Dispersion von 13 Å/mm photographiert werden.



ist in Fig. 12 wiedergegeben. Wie beim Chlorid<sup>1</sup> nehmen auch hier beim Bromat die Matrixelemente  $V_{00}$  und  $V_{11}$  beim Abkühlen betragsmäßig ab, während  $V_{1-1}$  und damit die Gesamtaufspaltung  $2 |V_{1-1}|$  zunimmt.

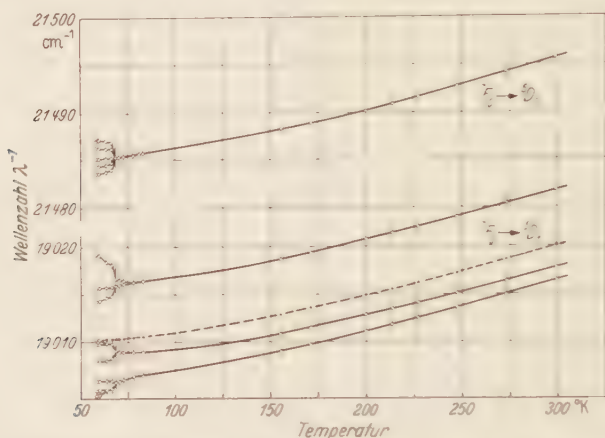


Fig. 11. Verschiebung der Absorptionslinien mit der Temperatur. Gestrichelt: Verschiebung des Schwerpunktes von  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ . Vertikale Striche: Halbwertsbreiten. Bei den tiefsten Temperaturen Differenzierung der drei verschiedenen Ionensorten.

Auch hier muß also eine starke Anisotropie der Temperaturkontraktion angenommen werden.

Der Knick bei 83 °K in den Kurven der Fig. 12 rührt daher, daß unterhalb 83 °K die zu den drei verschiedenen Ionensorten gehörenden

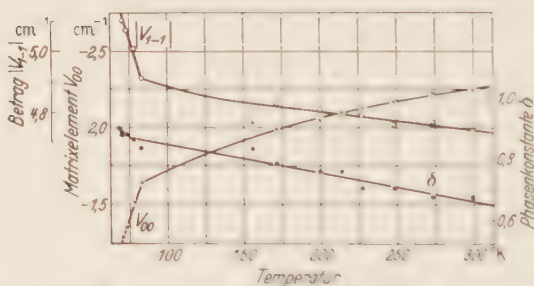


Fig. 12. Abhängigkeit der Matrixelemente des eintaktsigen Kristallfeldes im Term  ${}^5D_1$  von der Temperatur.

Linien schon merklich auseinandertreten, ohne jedoch bereits aufgelöst zu sein (s. die Fig. 4). Der Bereich unterhalb des Knickes hat also für den Temperaturgang der Matrixelemente keine Bedeutung.

Fig. 11 gibt auch die Verschiebung der Liniengruppenschwerpunkte wieder, d. h. z. B. die Verschiebung des  ${}^5D_1$  Termschwerpunkts relativ zu dem einfachen  ${}^7F_0$ -Term.

Die Verschiebung des Termschwerpunkts von  ${}^5D_2$  ist leider nicht zu bestimmen, da, wie oben gezeigt, nur eine Termkomponente von  ${}^5D_2$  mit  ${}^7F_0$  unter Strahlung kombiniert. Doch ist sehr beruhigend, daß

<sup>1</sup> Siehe die voranstehende Arbeit I.

diese eine Komponente sich mit der Temperatur ebenso verschiebt wie der Schwerpunkt von  $^5D_1$ . Da anzunehmen ist, daß die Komponenten sich bei  $^5D_2$  ebenso wie bei  $^5D_1$  nur sehr wenig gegenüber ihrem Schwerpunkt verschieben, erleiden also die Schwerpunkte von  $^5D_1$  und  $^5D_2$  dieselbe Temperaturverschiebung, wie es auch beim Chlorid der Fall und für zwei Multiplettkomponenten zu erwarten ist<sup>1</sup>.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Feld im Bromat und Chlorid<sup>1</sup> besteht darin, daß das Matrixelement  $V_{00}$ , d.h. der Mittelwert der von den  $4f$ -Elektronen im Zustand  $\psi_{10}$  gemessenen Feldenergie ( $V_{20}$ ) des nicht kugelsymmetrischen Feldanteils in einem Fall negativ, im andern Fall positiv ist. Wegen des ganz verschiedenen Aufbaus bereits der Wasserhülle in der nächsten Umgebung des  $\text{Eu}^{++}$ -Ions (9 bzw.  $6\text{H}_2\text{O}$ ) ist das durchaus verständlich.

#### 6. Bestimmung der Phasenkonstante $\delta$ des Matrixelementes $V_{1-1}$ und der Lage der magnetischen Dipole.

Die Grundlage für diese Bestimmungen ist die Tabelle 4 mit den daraus folgenden Gl. (29), (30) in der Arbeit I.

Die experimentelle Prüfung der Gleichungen ergibt bei 299 °K folgende Zahlenwerte für den Übergang  $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$  (als Maß für die Intensität ist der  $f$ -Wert benutzt, s. Tabelle 4):

$$\left. \begin{aligned} f_z^0 &= 6,0 \cdot 10^{-9}, & f_x^{(1)} + f_x^{(-1)} &= (0,6 + 5,4) \cdot 10^{-9}, \\ f_y^{(1)} + f_y^{(-1)} &= (4,4 + 0,6) \cdot 10^{-9}, \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

$$\frac{f_x^{(1)}}{f_x^{(-1)}} = \frac{0,6}{5,4} = 0,11, \quad \frac{f_y^{(1)}}{f_y^{(-1)}} = \frac{0,6}{5,4} = 0,11. \quad (7)$$

Die beiden ersten Zahlenwerte in (6) sind tatsächlich gleich, der letzte dagegen weicht ab. Diese Abweichung bleibt bei allen Temperaturen bestehen, ist also, selbst wenn man einen Fehler von  $\pm 10\%$  bei der Bestimmung der  $f$ -Werte für möglich hält, systematischer Art. Eine wohlbegründete Erklärung dafür können wir nicht angeben<sup>2</sup>. Daraus folgen aber über (7) auch zwei verschiedene Werte für die Phasenkonstante  $\delta$  des komplexen Matrixelementes  $V_{1-1}$  nach Gl. (30) der Arbeit I, nämlich

$$\delta^{(1)} = 0,70; \quad \delta^{(-1)} = 0,64. \quad (8)$$

<sup>1</sup> Siehe die voranstehende Arbeit I.

<sup>2</sup> Eine Erklärungsmöglichkeit besteht vielleicht darin, daß die  $f$  Werte relativ zu der pseudo-hexagonalen Achse bestimmt sind, während die Gl. (6), (7) im einzelnen Sektor gelten. Jedoch gibt das sicher keinen Fehler, wenn zu der Absorption alle Sektoren gleichmäßig beitragen. Gerade dafür aber konnte bei den Aufnahmen nicht garantiert werden, wie schon die Fig. 9 beweist. Es sind also auch hier Experimente mit einzelnen Kristallsektoren nötig.

Trotz dieser Diskrepanz dürfte die Größenordnung  $\delta \sim 0,7$  gesichert sein. Die Temperaturabhängigkeit des Mittelwertes  $\delta = \frac{1}{2}(\delta^{(1)} + \delta^{(2)})$  ist in Fig. 12 wiedergegeben. Ebenso wie der Betrag nimmt auch die Phasenkonstante des Matrixelementes  $V_{1-1}$  bei sinkender Temperatur zu.

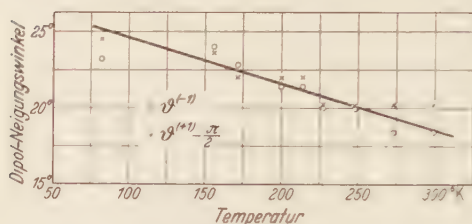


Fig. 13. Lage der beim Übergang  ${}^2F_0 \rightarrow {}^2D_1$  absorbierenden magnetischen Dipole in der  $xy$ -Ebene der Indikatrix, in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Lage der beiden in der  $x'y'$ -Ebene liegenden magnetischen Dipole wird ebenso wie die Phasenkonstante  $\delta$  aus dem Intensitätsverhältnis zwischen  $y'$ - und  $x'$ -Komponente abgeleitet. Nach der Theorie sollen die beiden Dipole aufeinander senkrecht stehen, d.h. der eine ( $\psi_{00} \rightarrow u_{-1}$ ) soll denselben Winkel mit der  $x'$ -Achse einschließen wie der andere ( $\psi_{00} \rightarrow u_{+1}$ ) mit der  $y'$ -Achse, d.h. es soll sein (Bezeichnungen der Arbeit I)

$$\operatorname{tg}^2 \vartheta^{(-1)} = \frac{I_{x'}^{(-1)}}{I_{y'}^{(-1)}} = \operatorname{tg}^2 \left( \vartheta^{(+1)} - \frac{\pi}{2} \right). \quad (9)$$

Die experimentellen Werte<sup>1</sup> von  $\vartheta^{(-1)}$  und  $\vartheta^{(+1)} - \frac{\pi}{2}$  sind in Fig. 13 als Funktion der Temperatur aufgetragen. Es ergibt sich keineswegs für beide Dipole exakt derselbe Winkel, sondern eine merkliche Abweichung und außerdem eine starke Streuung von Temperatur zu Temperatur, d.h. von Aufnahme zu Aufnahme. Auch dies ist eine Folge der „Sektorenstruktur“ des Kristalls: An Hand der Fig. 9 und 10 überzeugt man sich leicht, daß das gesuchte Intensitätsverhältnis davon abhängt, wieviel und welche der Sektoren bei der Aufnahme durchstrahlt werden. Im Mittel zeigt aber Fig. 13 eine deutliche Drehung des „Dipolkreuzes“ bei der Temperaturänderung.

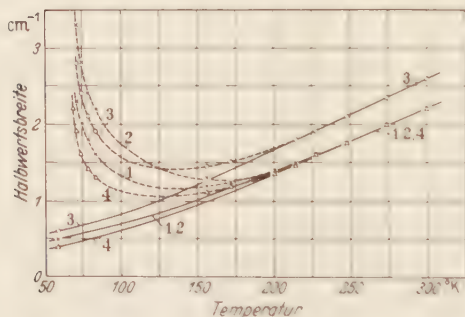


Fig. 14. Linienbreite als Funktion der Temperatur. Die Ziffern kennzeichnen folgende Linien: 1 bzw. 3 langwelligste bzw. kurzwelligste, 2 mittlere Komponente von  ${}^2F_0 \rightarrow {}^2D_1$ , 4 Übergang  ${}^2F_0 \rightarrow {}^2D_2$ .

bei der Aufnahme durchstrahlt werden. Im Mittel zeigt aber Fig. 13 eine deutliche Drehung des „Dipolkreuzes“ bei der Temperaturänderung.

### 7. Linienform und Linienbreite.

Angesichts der bei Abkühlung beobachteten Aufspaltung der Linien in mehrere Komponenten ist die Definition einer „Linienbreite“ nur

<sup>1</sup> Das nach Gl. (9) unbestimmt bleibende Vorzeichen von  $\vartheta^{(-1)}$  ist willkürlich positiv gesetzt.

in bestimmten Temperaturbereichen möglich. Fig. 14 gibt die Temperaturabhängigkeit wieder. Die gestrichelten Kurvenäste stellen die Gesamtbreite der beim Auseinandertreten der verschiedenen Ionensorten entstehenden, aber noch nicht voll aufgelösten Liniengruppen dar, haben also keine physikalische Bedeutung. Die ausgezogenen Kurven dagegen verbinden die unterhalb bzw. oberhalb dieses Temperaturbereiches gemessenen Halbwertsbreiten der vollständig getrennten bzw. vollkommen vereinigten Linien der verschiedenen Ionensorten. Es ergibt sich ein etwas stärker als linear erfolgender Anstieg der Halbwertsbreite mit der Temperatur. Der Absolutwert der Halbwertsbreite ist wie bei allen Europiumsalzen sehr klein.

Die in Fig. 15 dargestellte Linienform ist die schon von MEYER<sup>1</sup> am NdZn-Nitrat beobachtete: eine angenäherte Dispersionsverteilung mit zu schwach entwickelten Flügeln. Dabei kann noch nicht sicher entschieden werden, ob die Abweichung von der Dispersionsverteilung reell ist, oder ob beim „Abschneiden“ der Absorptionslinie vom Kontinuum während des Photometrierens allgemein eine Tendenz besteht, „zu scharf abzuschneiden“.

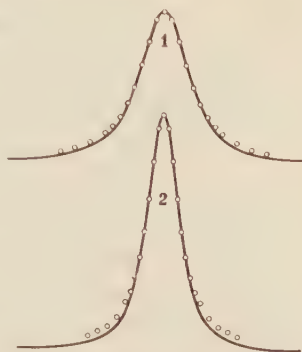


Fig. 15. Linienform beim Übergang  $F_0 \rightarrow {}^3D_2$ , Absorptionskurven. Ausgezogen. Gemessener Verlauf der Absorptionskonstanten  $k(\nu)$ . Kreise: Aus maximaler Absorptionskonstante  $k(\nu_0)$  und Halbwertsbreite  $H$  berechnete Dispersionsverteilung

$$k(\nu) = k(\nu_0) \left[ 1 + 4 \left( \frac{\nu - \nu_0}{H} \right)^2 \right]^{-1}$$

1 bei 248 °K, 2 bei 156 °K.

Göttingen, II. Physikalisches Institut.

<sup>1</sup> MEYER, D.: Ann. Phys. (6) **2**, 330 (1948).



## Zur numerischen Berechnung von Temperaturverteilungen in wandstabilisierten Bogenentladungen.

Von

GEORG SCHMITZ und WOLFGANG HECKER.

Mit 2 Figuren im Text.

(Eingegangen am 20. November 1950.)

Die ELENBAAS-HELLERSche Differentialgleichung für die wandstabilisierte Bogenentladung [1], [2], nichtlinear von zweiter Ordnung, wird nicht mehr als einfaches Energieproblem, sondern als Stabilitätsproblem des Energiestromes behandelt. Dadurch kann die erste Ableitung der abhängigen Veränderlichen aus der Differentialgleichung zum Verschwinden gebracht werden, und die numerische Integration der Gleichung wird wesentlich vereinfacht, wie an einem durchgerechneten Beispiel gezeigt wird.

Die Energiebilanz eines wandstabilisierten Lichtbogens, die im stationären Fall die zur Wand abgeleitete Wärmeleistung gleich der um die Abstrahlung verminderte Stromleistung setzt, läßt sich immer auf eine Differentialgleichung der allgemeinen Form

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dx} \left\{ x \frac{dy}{dx} \right\} + C_1 f_1(y) + C_2 f_2(y) = 0 \quad (1)$$

bringen, wobei es ganz gleichgültig ist, ob man den Wärmeleitkoeffizienten  $\kappa$  konstant annimmt [3], den Anteil der klassischen Wärmeleitung durch einen Potenzansatz  $\kappa = \kappa_0 T^s$  in Rechnung bringt [4, 5], oder ob man alle klassischen und nichtklassischen Einflüsse berücksichtigt [6], [7].  $C_1$  und  $C_2$  sind Konstanten,  $f_1(y)$  und  $f_2(y)$  Funktionen der abhängigen Veränderlichen  $y$ . Die Randbedingungen für die Differentialgleichung (1) lauten:

$$x = 0: \frac{dy}{dx} = 0,$$

$$x = 1: y = y_1 = \text{const.}$$

Durch quadratische Substitution  $u = C_1 + x^2$  läßt sich (1) auf ein Anfangswertproblem transformieren [2]. Man erhält mit  $C_2/C_1 = k$

$$\frac{d}{du} \left\{ u \frac{dy}{du} \right\} + f_1(y) + k f_2(y) = 0 \quad (2)$$

mit den Anfangsbedingungen

$$u = 0 : y = y_0, \quad \frac{dy}{du} = -f_1(y_0) - k f_2(y_0).$$

An der Stelle  $y = y_1$  ergibt sich  $4u_1 = C_1$ .

Die Differentialgleichung (2) stellt gegenüber (1) schon eine bemerkenswerte Vereinfachung dar; wie bisher vorliegende Ergebnisse aber beweisen [3], [5], läßt sie sich gleichwohl nur unter ziemlich großem Zeit- oder instrumentellen Aufwand numerisch integrieren.

Zu einer wesentlich einfacheren Differentialgleichung kann man jedoch gelangen, wenn man zunächst den Wärmestrom betrachtet [8]. Mit dem Potenzansatz  $\kappa = \kappa_0 T^\alpha$  für die Temperaturabhängigkeit des klassischen Wärmeleitvermögens erhält man für die zur Wand abfließende Wärmeenergie  $J$  im Abstände  $r$  von der Bogenachse den Ausdruck

$$J = -2\pi r \kappa_0 \frac{dT^\alpha}{dr}. \quad (3)$$

Es läßt sich nun für jede vorgegebene Achsentemperatur  $T_0$  eine Funktion

$$G(T) = \kappa_0 \int_{T_0}^T T^\alpha dT = \frac{\kappa_0}{1+\alpha} (T^{1+\alpha} - T_0^{1+\alpha}) \quad (4)$$

so vorgeben, daß  $\frac{dG}{dr} = \frac{d}{dr} \left\{ \kappa_0 T^\alpha \right\} \cdot r$ . Dann lautet Gl. (3) mit  $\varrho R - r$  ( $R$  Rohrradius) und  $z = \ln \frac{D_1}{r} \varrho^2$  ( $D_1$  eine später noch zu interpretierende Konstante)

$$J = 4\pi \frac{dG}{dz}.$$

Im stationären Fall muß nun in jedem ringförmigen Volumenelement von der Dicke  $r_2 - r_1 = \Delta r$  die Änderung des Wärmestromes aus der Differenz von elektrischem Energiestrom und Strahlungsfluß bestritten werden. Mit  $\mathcal{E}$  als Feldstärke,  $i(T)$  als Stromdichte und  $s(T)$  als Strahlungsdichte erhält man

$$-4\pi \left[ \left( \frac{dG}{dz} \right)_2 - \left( \frac{dG}{dz} \right)_1 \right] = 2\pi R^2 \varrho (\mathcal{E} i - s) \Delta \varrho$$

bzw. unter Berücksichtigung von  $z = \ln \frac{D_1}{r} \varrho^2$  und nach dem Übergang zur Grenze

$$-\frac{d^2 G(T)}{dz^2} = \frac{1}{4} R^2 \frac{4}{D_1} e^z (\mathcal{E} \cdot i(T) - s(T)). \quad (6)$$

Über die SAHA-Gleichung [9], den Ansatz  $s(T) = B n_0 e^{\frac{\epsilon U_a}{kT}}$  ( $\epsilon$  = elektrisches Elementarquantum,  $e$  = Basis der natürlichen Logarithmen) für die Strahlungsdichte  $I$  und unter Beachtung von (4)

gewinnt man aus Gl. (6) nach einfacher Rechnung

$$\frac{d^2 \vartheta^{1+\alpha}}{dz^2} = e^z \left[ D_2 \vartheta^{-1} e^{-U_{\vartheta}^a} - D_1 \vartheta^1 e^{-\frac{1}{2}\vartheta} \right] - e^z \left[ \frac{D_2}{D_1} f_2(\vartheta) - f_1(\vartheta) \right] \quad (7)$$

mit den Konstanten

$$D_1 = \frac{1+\alpha}{\kappa_0} \cdot \frac{R^2 \zeta^2 b_e \cdot 7,64 \cdot 10^{19} k^{1-\alpha}}{\dots}$$

$$D_2 = \frac{1+\alpha}{\kappa_0} \cdot \frac{R^2 B p k^{1-\alpha}}{(\epsilon U_i)^{1-\alpha}}$$

Bemerkt man weiter, daß

$$e^{-z} \frac{d^2 \vartheta^{1+\alpha}}{dz^2} \equiv \frac{d}{d\{e^z\}} \left\{ e^z \frac{d \vartheta^{1+\alpha}}{d\{e^z\}} \right\} = e^z \frac{d^2 \vartheta^{1+\alpha}}{d\{e^z\}^2} - \frac{d \vartheta^{1+\alpha}}{d\{e^z\}} \quad (8)$$

und daß man immer

$$f_1(\vartheta) = \varphi_1(\vartheta^{1+\alpha}), \quad f_2(\vartheta) = \varphi_2(\vartheta^{1+\alpha})$$

setzen kann, so hat man schließlich die Gleichung

$$\frac{d^2 \vartheta^{1+\alpha}}{dz^2} = e^z \left[ \frac{D_2}{D_1} \varphi_2(\vartheta^{1+\alpha}) - \varphi_1(\vartheta^{1+\alpha}) \right] = \Phi(z; \vartheta^{1+\alpha}) \quad (9)$$

zu integrieren. Als Anfangsbedingungen ergeben sich

$$\vartheta = 0; \quad \vartheta^{1+\alpha} = \vartheta_0^{1+\alpha}$$

und durch Einsetzen der Identität (8) in (9)

$$\left. \frac{d \vartheta^{1+\alpha}}{d\{e^z\}} \right|_{\vartheta = \vartheta_0} = \frac{D_2}{D_1} \varphi_2(\vartheta_0^{1+\alpha}) - \varphi_1(\vartheta_0^{1+\alpha});$$

ebenso kann man sich auch

$$\frac{d^2 \vartheta^{1+\alpha}}{d\{e^z\}^2} \quad \text{für} \quad e^z = 0$$

verschaffen.

Eine TAYLOR-Entwicklung an der Stelle  $e^z = 0$  liefert für die Umgebung dieser Stelle die Funktionswerte  $\vartheta^{1+\alpha}(e^z)$  an den in  $z$  äquidistanten Stellen

$$\vartheta_{n-3}^{1+\alpha}, \quad \vartheta_{n-2}^{1+\alpha}, \quad \vartheta_{n-1}^{1+\alpha}, \quad \vartheta_n^{1+\alpha},$$

wobei im allgemeinen  $n > 0$  genommen werden kann. Für die weitere Rechnung stehen die Formeln

$$\vartheta_{n+1}^{1+\alpha} = \vartheta_n^{1+\alpha} + \vartheta_{n-2}^{1+\alpha} - \vartheta_{n-3}^{1+\alpha} + \frac{1}{4} (5 \Phi_n + 2 \Phi_{n-1} + 5 \Phi_{n-2}),$$

sowie

$$\vartheta_{n+1}^{1+\alpha} = 2 \vartheta_n^{1+\alpha} - \vartheta_{n-1}^{1+\alpha} + \frac{1}{12} (\Phi_{n+1} + 10 \Phi_n + \Phi_{n-1})$$

zur Verfügung, von denen die erste eine Extrapolation, die zweite ihre iterativen Verbesserungen liefert [10]. Da die Funktion  $\Phi(z; \vartheta^{1-x})$  nach einigen Schritten so klein wird, daß sie auf den Verlauf der Rechnung keinen Einfluß mehr hat, geht die Integralkurve nach Gl. (9) schließlich in eine Gerade über (Fig. 1).

Wenn zudem, wie es auch für die maschinelle Integration unerläßlich ist, die Funktionen  $q_1(\vartheta^{1-x})$  und  $q_2(\vartheta^{1-x})$  bzw. der Ausdruck  $\frac{D_2}{D_1} q_2(\vartheta^{1-x}) - q_1(\vartheta^{1-x})$  in einer graphischen Darstellung vorliegen, läßt sich die Integration von (9) schnell und ohne große Mühe mit der Rechenmaschine durchführen.

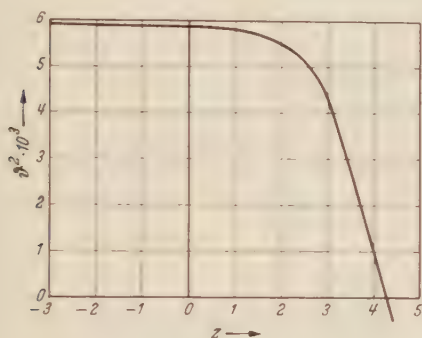


Fig. 1.

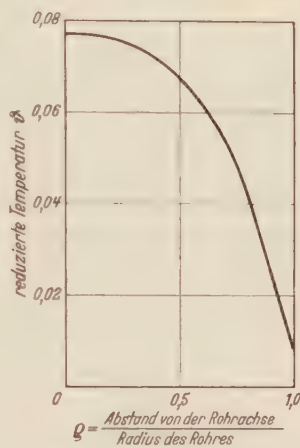


Fig. 2.

Fig. 1 gibt  $\vartheta^{1-x}$  als Funktion von  $z$  und Fig. 2 die dazugehörige Temperaturverteilung  $\vartheta$  über den Rohrradius. Dabei wurden

$$\alpha = 1; \quad \frac{D_2}{D_1} = 0,03; \quad \frac{r_a}{r_j} = \frac{8}{9}$$

und die reduzierte Achsentemperatur mit  $\vartheta_0 = 0,077$  vorgegeben.

### Literatur.

[1] ELENBAAS, W.: *Physica*, Haag **2**, 169 (1935). — [2] HELLER, G.: *Physics* **6**, 389 (1935). — [3] SCHMITZ, G.: *Phys. Z.* **44**, 129 (1943). — [4] KOCH, O.: *Z. Physik* **126**, 507 (1949). — [5] KOCH, O., K.-J. LESEMANN u. A. WALTHER: *Z. Physik* **127**, 153 (1949). — [6] WEIZEL, W., u. G. SCHMITZ: *Z. Physik* **124**, 68 (1944). — [7] WEIZEL, W., u. G. ECKER: *Z. Physik* **127**, 495 (1950). — [8] SCHMITZ, G.: *Z. Naturforsch.* **5a**, 571 (1950). — [9] ROMPE, R., u. M. STEENBECK: *Ergebn. exakt. Naturw.* **18**, 353 (1939). — [10] KAMKE, E.: *Differentialgleichungen und Lösungsmethoden*, S. 151. Leipzig 1942.

Aachen, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.



## Ein Lichtbogen für hohe Leistungen.

Von

H. MAECKER, Kiel.

Mit 9 Figuren im Text.

(Eingegangen am 6. November 1950.)

Es wird ein Lichtbogen beschrieben, der im wohldefinierten Kanal eines Wasserrwirbels brennt. Die Belastbarkeit dieses Bogens ist außerordentlich hoch. Bis jetzt konnten folgende extreme Bedingungen erzielt werden: Kanaldurchmesser 1,4 mm, Länge 13 mm, Stromstärke 250 Amp, Feldstärke 240 V/cm, Leistung für 1 cm Säulenlänge 60 kW/cm, Temperatur 35000° K, Stromdichte 17000 Amp/cm<sup>2</sup>. Die Temperatur und Elektronendruckbestimmung kann durch Ausmessen einer Spektrallinie durchgeführt werden. Aus diesen und anderen Gründen ist der Bogen für spektroskopische Messungen besonders geeignet. Verwendet man als Elektrode eine durchbohrte Platte, dann schließt das aufgeheizte Plasma aus dem Kanal durch die Plattenbohrung hindurch und bildet einen nicht stromführenden, geschlossenen Plasmastrahl von vielen Zentimeter Länge, der für Plasmauntersuchungen von Interesse ist.

### I. Einleitung.

Für die Mehrzahl quantitativer spektroskopischer Untersuchungen benötigt man eine Lichtquelle im thermischen Gleichgewicht, weil nur dann die physikalischen Zusammenhänge theoretisch zu übersehen sind. Für niedrige, vom Grundzustand ausgehende Übergänge kommen dafür die Flamme und der Kingsche Ofen in Betracht. Zum Studium höherer Übergänge muß man dann schon zum elektrischen Lichtbogen übergehen, der aber eine Reihe unerwünschter Eigenschaften hat: Er brennt ungleichmäßig, nicht rotationssymmetrisch, auch bei vertikaler Stellung, weil er der oberen Elektrode ausweichen muß<sup>1</sup>; seine Länge ist nur in kleinen Grenzen variabel, weil der Bogen bei zu großer Elongation an der oberen Elektrode entlang wandert und schließlich verlöscht. Auch die Temperaturmessung ist nicht ganz einfach, noch viel weniger die Bestimmung des Elektronendrucks. Was der Spektroskopiker braucht, ist ein heißes Gasvolumen mit einstellbarer und leicht meßbarer Temperatur und Elektronendichte, dessen Ausdehnung in einer Richtung groß genug ist gegenüber der dazu senkrechten Richtung, um die optische Tiefe kontrollieren zu können. Ein wesentlicher Schritt in dieser Richtung ist der wirbelstabilisierte Bogen (oder Wälzbogen), der in einem längeren Rohr brennt<sup>2</sup>. Das Gas im Rohr rotiert,

<sup>1</sup> HAGENAH, W.: Z. Physik **128**, 279 (1950).

<sup>2</sup> SCHÖNHERR, O.: Elektrotechn. Z. **29** (1908).

so daß die heiße, leichte Bogensäule durch die Zentrifugalkräfte (eigentlich: zentripetalen Auftriebskräfte) in der Achse des Rohres stabilisiert wird. So ist bereits das ruhige Brennen, die Rotationssymmetrie, die große Längenvariation und die sehr verschiedene Ausdehnung in zwei zueinander senkrechten Richtungen erreicht. In dieser Form hat der Bogen schon zahlreiche Anwendungen gefunden, auch auf spektroskopischem Gebiet. So hat z.B. Verfasser<sup>1</sup> am wirbelstabilisierten Stickstoffbogen, der in einem doppel-

wandigen, wassergekühltem Quarzrohr von 100 mm Länge und 10 mm lichter Weite brannte, durch Quer- und beiderseitige end-on-Beobachtung das Kontinuum von frei-frei-Übergängen in Abhängigkeit von Temperatur und Elektronendruck gemessen. Nachteilig bei diesem Bogen ist immer noch die Unsicherheit in der Gaszusammensetzung, weil das Wirbelgas mit dem Elektroden- dampf vermischt ist. Hier schafft eine Konstruktion Abhilfe, bei der das Wirbelgas in der Mitte des Rohres zugeführt wird und nach beiden Seiten auf die Elektroden zuströmt. Dadurch wird das Eindringen des neutralen Elektrodendampfes in das Rohr verhindert, so daß nur noch geringfügige Verunreinigungen durch

Ionenwanderung entstehen können. Die Ausführung kann entweder nach Fig. 1a durch tangentiale Zuführungen oder besser nach Fig. 1b durch Zuführungen, die in den Tangentialebenen geneigt sind, gemacht werden. Die Temperatur dieses Bogens ist in erster Linie durch die Wärmeleitfähigkeit und die Ionisierungsspannung nach der ELENBAAS-HELLERschen Differentialgleichung festgelegt und kann bei gegebenem Rohrdurchmesser nur in engen Grenzen durch Änderung der Stromstärke variiert werden. Aber auch die Stromstärke ist nach oben begrenzt durch die endliche Temperaturfestigkeit des Rohrmaterials (bei erwähntem Quarzrohr von 10 mm — konnte der Bogen mit 70 Amp betrieben werden).

Eine größere Variationsmöglichkeit für die Bogentemperatur vor allem nach oben hin kann aber durch äußere Kühlung, d.h. durch Einengung des Bogens erzielt werden, wozu allerdings kein fester Isolator

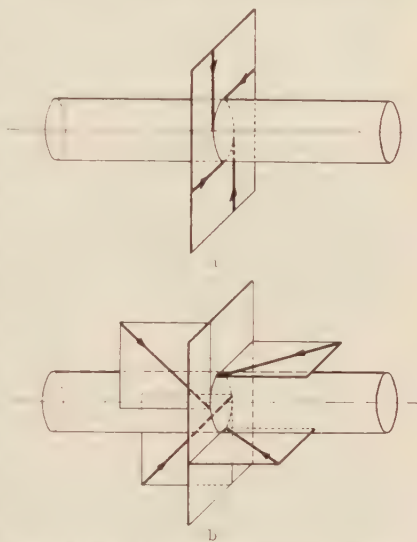


Fig. 1 a. b. a Wirbelstabilisierung mit tangentialen Mittelzuführungen. b Wirbelstabilisierung mit geneigten tangentialen Mittelzuführungen.

<sup>1</sup> MAECKER, H.: Z. Physik **114**, 500 (1939); **116**, 257 (1940).

die notwendige Hitzebeständigkeit besitzt. Im folgenden soll nun der wasserstabilisierte Bogen beschrieben werden, der unserem Ideal einer spektroskopischen Lichtquelle schon recht nahe kommt, indem er durch Änderung des Rohrdurchmessers und der Stromstärke ein ziemlich großes Temperaturintervall zu überstreichen gestattet und dazu noch verhältnismäßig einfache Möglichkeiten zur Temperatur- und Elektronendruckbestimmung aus seinem Spektrum bietet.

## II. Der Rohrbogen.

Wenn man am Prinzip der Stabilisierung durch Wirbel festhält, aber durch die tangentialen Zuführungen an Stelle des Gases Wasser

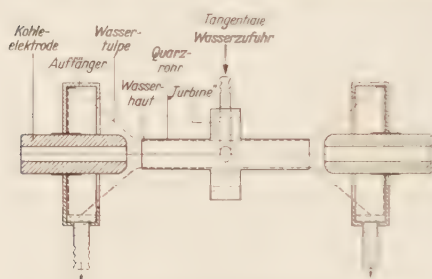


Fig. 2. Schematische Darstellung des Rohrbogens.

einströmen läßt, dann legt sich das Wasser als dünne Haut von einigen  $\frac{1}{10}$  mm Dicke auf die Innenwand des Rohres und schützt dadurch das Rohr vor der Hitze des Bogens. Das Rohr kann dann sogar aus Glas sein, ohne daß auch bei hohen Belastungen eine Gefahr besteht. Die Einzelheiten einer bewährten Konstruktion mögen an

Fig. 2 (s. auch Fig. 7) erläutert werden. Die Wasserzuführung tritt aus einem Rohr tangential in den Mantel eines flachen, fast ganz geschlossenen Zylinders ein und bewegt sich in Spiralbahnen auf die Achse zu. Die Endflächen dieser Zylinder „Turbine“ haben zentrische Öffnungen zur Aufnahme der Rohre. Sobald nun das Wasser den Radius der Rohre überschritten hat, wird es durch die Zentrifugalkräfte zur Seite gedrückt und erhält zu seiner Rotationsgeschwindigkeit noch eine Komponente in axialer Richtung nach außen. Es schraubt sich daher als dünne Haut auf der Innenwand der Rohre den Enden zu und verläßt sie auf einem dünnen Wasserkegel. Der halbe Öffnungswinkel dieses Kegels ergibt sich aus der Überlegung, daß eine Stromungslinie des Kegels die Resultierende aus der Achsialgeschwindigkeit und der tangential gerichteten Rotationsgeschwindigkeit ist. Demgemäß ist der  $\tan$  des halben Öffnungswinkels etwa gleich dem Verhältnis der beiden Geschwindigkeiten. Bei verschiedenen Ausführungsformen des Bogens lag dieser Winkel immer über  $45^\circ$ . Der Kegel kann durch geeignete Auflager, die an den Elektrodenhaltern befestigt sind, erfaßt und das Wasser nach unten abgeleitet werden. Die innere Oberfläche des Wassers im Rohr ist völlig glatt, auch über die Turbine hinweg. Bei sehr geringen Längen geht diese Bogenform in die von GERDIEN<sup>1</sup> angegebene über.

<sup>1</sup> GERDIEN, H., u. A. LOTZ: Wiss. Veröff. Siemens-Werk 2, 489.

### III. Der Kanalbogen.

Man kann die Befürchtung hegen, daß bei sehr kleinen Rohrdurchmessern von wenigen Millimetern die dünne Wasserhaut stellenweise verdampft oder ihre Schraubenbewegung durch die bei hohen elektrischen Leistungen entstehenden Drucke und Strömungen gestört wird. Dadurch wäre wieder das Rohrmaterial wegen mangelhafter Kühlung gefährdet. Es wäre daher wünschenswert, wenn man den Bogen in einem Kanal brennen lassen könnte, der nur von massivem Wasser umgeben ist, etwa wie der Kanal im Badewannenwirbel. Die Realisierung dieses Gedankens liegt in kleinem Maßstab bereits bei der

oben besprochenen Turbine vor: Zwischen den Endflächen der Turbine ist der Bogenkanal von massivem Wasser umgeben. Es liegt daher nahe, für extreme Leistungen die angesetzten Rohre überhaupt fortzulassen und dafür die Turbine länger zu gestalten. Die Entwicklung führt zu einer Ausführung, wie sie aus Fig. 3 wohl ohne weitere Erläuterung hervorgeht. Für den Wasserablauf ist hier die Adhäsion des Wassers ausgenutzt worden, indem nämlich die Endplatten außen eine Form ähnlich

der eines Telephonhörers erhalten haben, so daß das Wasser haftend daran entlang gleitet bis zurück auf die Oberfläche des Mittelzylinders, wo es hinter den Endplatten abfließen kann. Das Profil wählt man zweckmäßig so, daß sich entlang der Tangente am Loch in der Endplatte (Projektion einer Stromlinie auf die Endplatte) die Krümmung der Schnittkurve stetig verkleinert, anfangend mit einer Neigung von  $45^\circ$  gegen die Achse. Bei dieser Konstruktion vermeidet man die oft störenden Auffänger. Wenn man den Mittelzylinder aus Trolitul fertigt, kann man den Bogen auf seiner ganzen Länge beobachten und auch Spektralaufnahmen bis  $3000 \text{ \AA}$  machen. Für noch kürzere Wellenlängen muß ein Quarzfenster eingebaut werden.

Dieser Kanalbogen müßte eine fast unbegrenzte Belastungsfähigkeit haben, da bei zunehmender Leistung nur immer mehr Wasser verdampft werden kann, das aber in reichlichem Maße nachgeliefert wird. Eine Grenze der Belastung ist erst dann denkbar, wenn die Strahlung des Bogens imstande ist, die Endplatten trotz der intensiven Wasserkühlung zum Schmelzen oder bei Verwendung von Kohle zum Sublimieren zu bringen, also in diesem Falle auf  $4000^\circ \text{ K}$  aufzuheizen.

Die Elektroden für beide Bogenausführungen wählt man zweckmäßig recht dick und versieht sie mit einer weiten axialen Bohrung,

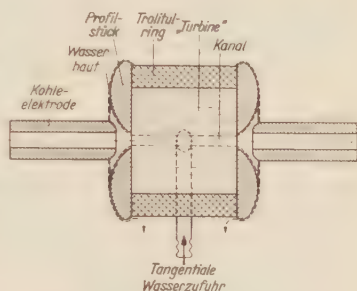


Fig. 3. Schematische Darstellung des Kanalbogens.



damit der Bogenansatz außerhalb der optischen Achse liegt und bequeme end-on-Beobachtung möglich ist. Zur Zündung des Bogens führt man eine dünne Kohle oder Metallstange durch eine Elektrode hindurch bis zur anderen und zieht daran den Bogen zurück. Bei sehr engen Kanälen verwendet man, ohne das Wasser zu berühren, einen Stahldraht, der dann schnell von selbst abbrennt. Bei Beachtung genauer Rotationssymmetrie der ganzen Anordnung brennt dann der Bogen sehr ruhig unter gleichmäßig zischendem Geräusch.

#### IV. Berechnungen zur Wasserführung.

Die Strömungsverhältnisse in der Turbine des Rohrbogens und im Kanalbogen kann man zunächst bei Vernachlässigung der Reibung

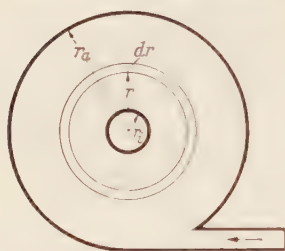


Fig. 4. Zur Turbinenrechnung.

leicht übersehen: Bezeichnet man mit  $p_L$  den absoluten Druck in der Zuleitung, mit  $p_z$  den Druck, mit dem die Zentrifugalkräfte des rotierenden Wassers auf die Eintrittsöffnung wirken, und mit  $p_i$  den Druck auf die innere Oberfläche des Kanals, dann muß sein (Fig. 4):

$$p_L - p_z - p_i - \frac{\rho}{2} v_a^2 = 0, \quad (1)$$

wobei  $\rho$  die Dichte und  $v_a$  die Eintrittsgeschwindigkeit des Wassers ist. Ein Wasserring der Dicke  $dr$  und der Höhe  $h$  an der Stelle  $r$  erzeugt, wenn er sich mit der Bahngeschwindigkeit  $v$  dreht, nach außen einen Druck

$$dp_z = \frac{v^2 dm}{r \cdot 2\pi r h} = \frac{\rho v^2}{r} dr. \quad (2)$$

Also ist der Zentrifugaldruck an der Stelle  $r$

$$p_z(r) = \rho \int \frac{v^2}{r} dr. \quad (3)$$

Wegen der Erhaltung des Drehimpulses ist

$$r \cdot v = r_a \cdot v_a = r_i \cdot v_i, \quad (4)$$

also

$$p_z(r) = \rho v_a^2 r_a^2 \int \frac{1}{r^3} dr = \frac{\rho}{2} v_a^2 r \left( \frac{1}{r_i^2} - \frac{1}{r^2} \right). \quad (5)$$

Für  $r = r_a$  wird  $p_z = \frac{\rho}{2} v_a^2 \left( \frac{r_a^2}{r_i^2} - 1 \right)$  und mit Gl. (1)

$$p_L - \frac{\rho}{2} v_a^2 \left( \frac{r_a^2}{r_i^2} - 1 \right) - p_i - \frac{\rho}{2} v_a^2 = p_L - p_i - \frac{\rho}{2} v_a^2 \frac{r_a^2}{r_i^2} = 0. \quad (6)$$

ferner mit Gl. (4)

$$\dot{p}_z = \dot{p} = \frac{\rho}{2} v_i^2, \quad (7)$$

also

$$v_i = \sqrt{2 \frac{\dot{p}_z}{\rho} \frac{\dot{p}_1}{\dot{p}_2}}.$$

Danach kann die Bahngeschwindigkeit an der inneren Oberfläche nur durch den Druck, nicht aber durch Formveränderung der Turbine beeinflußt werden.

Für kleine Kanaldurchmesser ist diese reibungsfreie Rechnung sicher nicht mehr ausreichend. Vielmehr muß man berücksichtigen, daß ein kleiner, schnell rotierender Ring einen Teil seines Drehimpulses an den benachbarten größeren Ring durch Reibung abgibt, so daß sich in der Mitte ein Gebiet mit etwa konstanter Winkelgeschwindigkeit  $\omega_I = v \cdot r$  ausbildet, während außen weiterhin  $v \cdot r$  konstant bleibt<sup>1</sup>.

Setzt man daher näherungsweise an (Fig. 5):

$$\omega_I = \frac{v_i}{r_i} \quad \text{zwischen } r_i \text{ und } r_m, \quad (8)$$

$$\omega_A = \frac{v_a \cdot r_a}{r^2} \quad \text{zwischen } r_m \text{ und } r_a \quad (9)$$

und

$$\omega_I = \omega_A \quad \text{bei } r = r_m, \quad (10)$$

dann wird nach Gl. (3), (8) und (9)

$$\left. \begin{aligned} \dot{p}_z &= \rho \frac{v_i^2}{r_i^2} \int_{r_i}^{r_m} r dr + \rho v_a^2 r_a^2 \int_{r_m}^{r_a} \frac{1}{r^3} dr \\ &= \frac{\rho}{2} \frac{v_i^2}{r_i^2} (r_m^2 - r_i^2) + \frac{\rho}{2} v_a^2 r_a^2 \left( \frac{1}{r_m^2} - \frac{1}{r_a^2} \right), \\ \dot{p}_z &= \frac{\rho}{2} v_i^2 \left( \frac{r_m^2}{r_i^2} - 1 \right) + \frac{\rho}{2} v_a^2 \left( \frac{r_a^2}{r_m^2} - 1 \right), \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

wobei nach Gl. (8), (9) und (10)

$$\frac{v_i}{r_i} = \frac{v_a \cdot r_a}{r_m^2},$$

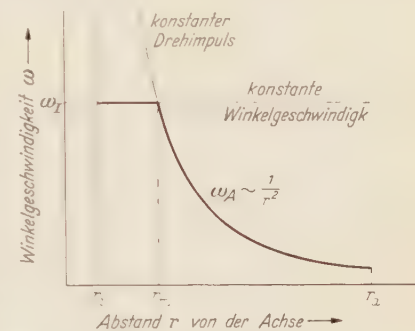


Fig. 5. Zum Ansatz für die Winkelgeschwindigkeit über den Turbinenradius.

<sup>1</sup> WIEN-HARMS: Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 4, Teil 1, S. 131. 1934.

also

$$r_m \left| \begin{array}{c} \dots \\ \dots \end{array} \right|$$

ist. Andererseits soll sein

$$\dot{p}_z = \dot{p}_L - \dot{p}_i - \frac{\rho}{2} v_a^2. \quad (1)$$

Daraus wird mit Gl. (11):

$$\dot{p}_L - \dot{p}_i = \frac{\rho}{2} v_i^2 \left( 2 \frac{v_a r_a}{r_i} - 1 \right). \quad (12)$$

Können die Größen  $\rho$ ,  $v_i$ ,  $r_i$ ,  $v_a$ ,  $r_a$ ,  $\dot{p}_L$  und  $\dot{p}_i$  gemessen werden, dann läßt sich nach Einsetzen der Meßwerte in Gl. (12) aus dem Maß der Übereinstimmung beider Seiten aussagen, wie weit der Ansatz Gl. (8), (9) und (10) die wahren Verhältnisse beschreibt.

Für einen Kanalbogen nach Art der Fig. 3, an dem die Messungen vorgenommen wurden, galten folgende gemeinsame Werte:

$$\rho = 1 \text{ g cm}^{-3}; \quad \dot{p}_L - \dot{p}_i = 2,33 \text{ atü}; \quad \dot{p}_i = 1 \text{ atm}.$$

Der Kanaldurchmesser  $2r_i$  wurde mit dem Mikroskop gemessen. Die Eintrittsgeschwindigkeit  $v_a$  ergab sich aus dem je sec abfließendem Wasservolumen  $V$ , dividiert durch den Querschnitt  $q$  der Eintrittsöffnung. Die Geschwindigkeit an der Oberfläche des Kanals  $v_i$ , bzw. die Drehzahl  $n_i = \frac{v_i}{2\pi r_i}$  wurde für große Kanaldurchmesser und entsprechend kleine Drehzahlen an einem bestimmten in den Kanal passenden Zylinder mit Spitzenlagerung durch stroboskopische Messung bestimmt. Für dünne Kanäle und hohe Drehzahlen zeigte der Ton, den eine dünne, in den Kanal eingeführte Zelluloidfaser abgab, die Frequenz an. Die Daten und Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Leitföhre, Innendurchmesser in mm	Kanaldurchmesser $2r_i$ in mm	Außendurchmesser $2r_a$ in mm	je sec	Bahngeschwindigkeit	Eintrittsgeschwindigkeit $q$ in cm <sup>2</sup>	Bahngeschwindigkeit	Berechneter Wassereintrittsdruck für $m = 1$ in atü	Wie vor in atü	Wie vor für $m \sim 1$ in atü	Wie vor berechnet nach Gl. (12) in atü	Gemessener Wassereintrittsdruck
12	11,4	26	237	852	201	0,142	1430	1,48	1,03	4,3	2,41
8	7,0	26	262	578	170	0,142	1205	2,17	0,75	9,4	2,42
8	4,0	26	314	395	132	0,142	957	3,22	0,46	18,6	2,38
4	3,3	35	475	488	43	0,071	605	13,6	0,18	20,8	3,05
3	2,3	35	605	446	35	0,071	490	22,2	0,12	26,9	3,16
2	1,4	35	700	305	28	0,071	386	29,5	0,07	48,6	2,96

2,3

Die Ähnlichkeit der Spalte 12, die die Zahlenwerte für die rechte Seite der Gl. (12) enthält, mit der linken Seite  $p_L - p_i = 2,33 \text{ atü}$  beweist die Brauchbarkeit der gemachten Ansätze. Hätte man ohne Reibung mit konstantem Drehimpuls gerechnet ( $v \cdot r = v_a \cdot r_a$ ), dann wären die zu großen Drucke der Spalte 11 entstanden. Auch ein starr mit der inneren Winkelgeschwindigkeit rotierender Zylinder (sehr große Reibung) hätte die ebenfalls zu hohen Drucke der Spalte 9 ergeben. Die gleiche Rechnung mit der äußeren Winkelgeschwindigkeit  $\omega_a$  führt dagegen auf viel zu kleine Drucke (Spalte 10). Nachdem sich der gemachte

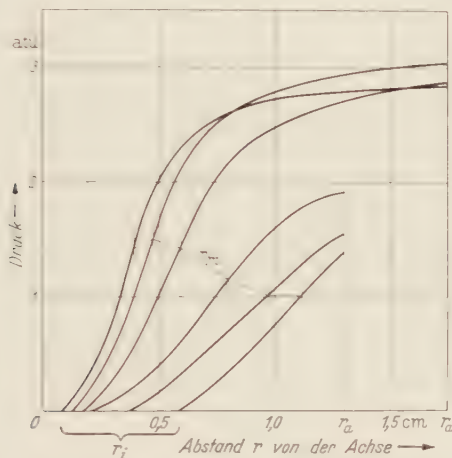


Fig. 6. Die Druckzunahme in der Turbine für verschiedene Kanaldurchmesser, berechnet mit den gemessenen Konstanten nach Gl. (14).

Ansatz als der beste erwiesen hat, kann man nach Gl. (11) durch Integration von  $r_i$  bis  $r$  den Zentrifugaldruck  $p_z(r)$  in jeder Stelle  $r$  berechnen und zeichnen. Wie Fig. 6 für mehrere Innenradien und zwei verschiedene Außenradien zeigt, steigt der Druck besonders bei kleinen Durchmessern schnell von der Kanaloberfläche her an, was dem Kanal eine hohe Stabilität verleiht. Wird der allgemeine Gasdruck  $p_i$  variiert, so ändert sich nichts an der Form des Kanals, sondern gemäß unseren Berechnungen nur an den Geschwindigkeiten. Wenn dagegen, wie es bei intensiven Bögen vorkommt, der Druck in der Mitte des Kanals größer ist als an den Enden des Kanals, dann tritt eine Kanalaufbauchung in der Weise ein, daß die Druckerhöhung im Kanal gleich dem Druckverlust wird, den der Zentrifugaldruck durch die Vergrößerung des Kanalradius  $r_i$  erleidet. Der Druck in dem rotierenden Wasser wird also nicht durch eine Kanalaufbauchung beeinflußt. Daher kann man an den Kurven der Fig. 6 zu jedem durch Aufbauchung entstandenen Radius direkt den im Kanal herrschenden Druck ablesen.



### V. Eigenschaften des Lichtbogens.

Der Bogen brennt bei großen Kanaldurchmessern als dünnes, 2 bis 3 mm starkes Band von rotblauer Farbe, genau in der Achse (Fig. 7). Der Kanal wird vom Bogen bei weitem nicht ausgefüllt, auch nicht bei hohen Stromstärken. Erst bei Kanaldurchmessern von 4 mm und darunter, und bei Stromstärken bis 250 Amp erscheint der Kanal weitgehend vom Bogen erfüllt. Die Strom-Spannungs-Charakteristiken sind bei kleinen Stromstärken, wie üblich, fallend und verlaufen dann bei Kanaldicken über 5 mm  $\varnothing$  horizontal, bei kleineren Querschnitten dagegen steigend. Die Feldstärke im Bogen steigt mit abnehmendem Kanaldurchmesser zu sehr hohen Werten an. Der bis jetzt gemessene

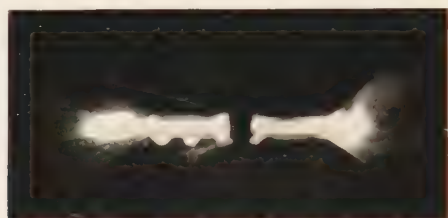


Fig. 7. Brennender Rohrbogen, 8 mm lichte Weite, 10 cm Länge, 250 Amp.

Extremwert erreicht eine Feldstärke von 240 V/cm bei einem Kanal von 1,4 mm  $\varnothing$  und 13 mm Länge und einer Stromstärke von 250 Amp. (Über Einzelheiten der Charakteristikenmessung wird in Kürze berichtet werden.) Die umgesetzte Leistung auf 1 cm Bogenlänge ist dann 60 kW/cm oder auf 1 cm<sup>3</sup> bezogen 1300 kW/cm<sup>3</sup>. Diese hohe Leistung wird zu einem wesentlichen Teil dazu verbraucht, um Wasser von der Kanaloberfläche zu verdampfen, zu dissoziieren, zu ionisieren und das so entstandene Plasma auf die vorhandene Temperatur aufzuheizen. Durch diesen Prozeß wird natürlich eine große Gasmenge laufend neu erzeugt, die den Druck im Kanal erhöht und eine Kanalaufbauchung bewirken kann. Da aber für eine nennenswerte Kanalaufweitung nach Fig. 6 schon ein relativ hoher Druck erforderlich ist, konnte eine solche erst bei den vorerwähnten, extremen Betriebsbedingungen nachgewiesen werden. Andererseits treibt dieser Druck das Plasma aus beiden Kanalöffnungen heraus. Man sieht daher bei weiten Kanälen aus den achsialen Elektrodenbohrungen fahlgelbe Knallgasflammen heraustreten, während bei engen Kanälen ein Plasmastrahl von vielen Zentimetern Länge herausschießt, der genau die Achsenrichtung beibehält und sich nicht mehr um die Lage der Elektroden kümmert. Nur muß der elektrische Kontakt zwischen dem Plasmastrahl und den Elektroden gewährleistet sein, genau wie bei zwei sich berührenden Leitungsdrähten. Dies kann man zeigen, wenn man die Kanalachse gegen die Achse der Elektroden

verdreht (Fig. 8). Dann verlöscht der Bogen, sobald der Plasmastrahl nicht mehr die Kohlen berührt. Man kann den Plasmastrahl auch nicht-stromführend machen, wenn man ihn durch eine durchbohrte Plattenelektrode treten läßt. Dann haben wir es mit einem reinen, ungestörten Plasma im völligen thermischen Gleichgewicht zu tun, das fast nur aus Elektronen und Protonen besteht. Denn nur  $\frac{1}{6}$  des Plasmas sind Sauerstoffionen.

Diese Beobachtungen zeigen, daß wir bei diesen Hochleistungsbögen eine starke axiale Komponente des Energietransportes haben und



Fig. 8. Brennender Kanalbogen, 4 mm lichte Weite, 4 cm Länge, etwa 200 Amp.  
Kanalachse gegen Kohlenachse geneigt.

die ELENBAAS-HELLERsche Differentialgleichung hier keine Anwendung finden darf, weil sie nur einen radialen Energietransport erfaßt. Von einer Theorie des Hochleistungsbogen, die auf den Elementarprozessen aufbaut, sind wir noch weit entfernt, jedenfalls müßte der Strahlungsdiffusion der Lymanstrahlung und der durch die energiereiche Ionisations- und Dissoziationsprozesse vervielfachten Wärmeleitung ein wichtiger Platz eingeräumt werden. Auch beim Stromtransport tritt ein neuer Gesichtspunkt auf, der sich zu diskutieren lohnt. Bei einem ausreichenden Ionisationsgrad nämlich wird die Beweglichkeit nicht mehr durch den Wirkungsquerschnitt  $Q$  der neutralen Teilchen allein, sondern auch noch durch den der Ionen gegenüber den Elektronen  $Q'$  bestimmt. Da nun nach GVOSDOVER u. a.<sup>1</sup> die Elektronenbeweglichkeit  $b^-$  mit der Ionendichte  $N^+$  (= Elektronendichte  $n_e$ ) abnimmt, die transportierte Ladung aber mit der Elektronendichte in gleichem Maße zunimmt, wird die Stromdichte praktisch unabhängig von der Elektronendichte und bleibt nur noch eine Funktion der Temperatur  $T$ .

<sup>1</sup> ROMPE u. STEENBECK: *Ergebn. exakt. Naturw.* 18.



ins Grenzkontinuum über, je nach Belastung. Aus den BALMER-Linien läßt sich Temperatur und Elektronendichte auf verschiedene Weise ermitteln. Die Linienverbreiterung ist eine statistische Starkeffekt-aufspaltung in den elektrischen Feldern zwischen den Ionen und Elektronen. Sie ist daher direkt ein Maß für die Elektronendichte (HOLTMARK<sup>1</sup>). Wegen der Verknüpfung der Elektronendichte mit der Temperatur durch die SAHA'sche Gleichung ist damit auch die Temperatur

$H_{\alpha}$        $H_{\beta}$        $H_{\gamma}$        $H_{\delta}$

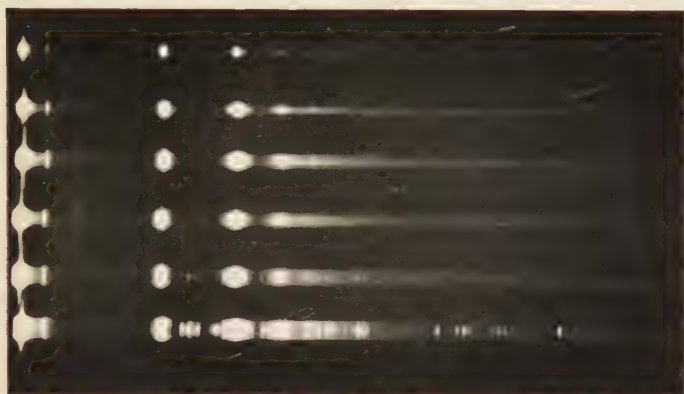


Fig. 9. Spektren eines Kanalbogens, 2,4 mm  $\varnothing$ , Stromstärken von 90 bis 200 Amp

bekannt. Aus der Form *einer* BALMER-Linie läßt sich also Elektronendichte und Temperatur ermitteln.

Bei nachweislich optisch *dünnere* Schicht fällt die Intensität in der BALMER-Serie von  $H_{\alpha}$  bis einschließlich Grenzkontinuum nach der BOLTZMANN-Verteilung ab, woraus sich eine weitere Möglichkeit zur Temperaturmessung und über die SAHA-Gleichung zur Elektronendruckmessung ergibt.

Bei nachweislich optisch *dicker* Schicht (end-on-Beobachtung) in einer Linie ist ihre Höhe gleich der der KIRCHHOFF-PLANCK-Funktion von Bogentemperatur, so daß eine Absolutmessung in der Liniennitte die dritte unabhängige Methode zur Temperatur- und Elektronendruckmessung darstellt. (Auch über diese Messungen wird noch ausführlich berichtet werden.)

Bei hohen Belastungen, d.h. bei Temperaturen über 20000° treten die BALMER- und neutralen Sauerstofflinien mehr und mehr zurück und werden von den Linien des ein- und mehrfach ionisierten Sauerstoffs

<sup>1</sup> UNSÖLD, A.: Physik der Sternatmosphären, S. 180. Berlin: Springer 1938



abgelöst (Fig. 9 unten). Hier versagen die aufgezählten Temperaturmeßmethoden, weil die BALMER-Linien zu schwach werden und die Empfindlichkeit der Methoden mit steigender Temperatur schnell absinkt. Der überall auftretende Term  $e^{-\frac{E}{kT}}$  nähert sich für hohe Temperaturen dem Wert 1. Hier hilft nun eine andere von R. W. LARENZ und H. BARTELS<sup>1</sup> angegebene Methode: Die Intensität jeder Spektrallinie durchläuft mit steigender Temperatur ein Maximum und zwar dort, wo die steigenden Faktoren: BOLTZMANN-Faktor und KIRCHHOFF-PLANCK-Funktion kompensiert werden durch die Abnahme der Teilchenzahl, die auf Ionisierung (bei Molekülen Dissoziation) und Gasverdünnung zurückzuführen ist. Überschreitet nun die Achsentemperatur  $T_A$  des Bogens die Temperatur  $T_{\max}$ , bei der die Spektrallinie ihre Höchstintensität erreicht, dann bildet das emittierende Gebiet — übertrieben gesprochen — einen Ring, in dessen Seele die Temperatur  $T_{\max}$  herrscht. Von diesem Fixpunkt aus kann nun der ganze Temperaturverlauf nach oben und unten aus dem radialen Intensitätsverlauf der Spektrallinie erschlossen werden. Für die BALMER- und neutralen Sauerstofflinien liegt  $T_{\max}$  bei 16000 bis 17000° K und für die  $O^+$ -Linien bei etwa 31000° K. Auch bei dieser Methode kann in günstigen Fällen die Auswertung einer Spektrallinie zur gesamten Querverteilung der Temperatur im Bogen führen.

### VII. Anwendungsmöglichkeiten.

Der Hochleistungsbogen kann schon viele Anforderungen an eine spektroskopische Lichtquelle erfüllen. Er besteht aus thermisch leuchtendem Gas mit einstellbaren Temperaturen von 10000 bis 35000° K. Temperatur und Elektronendichte lassen sich durch Ausmessen einer einzigen Spektrallinie ermitteln. Die optische Dicke kann durch Quer- und end-on Beobachtung kontrolliert werden. Dies ist der wichtigste Punkt, in dem der Hochleistungsbogen dem lokal eingeschnürten GERDIEN-Bogen überlegen ist.

Die Anwendungsmöglichkeiten zerfallen in drei Gruppen:

a) Auf spektroskopischem Gebiet können Übergangswahrscheinlichkeiten höherer Übergänge von Zusatzelementen und deren Ionen gemessen werden, die entweder in meßbaren Mengen eingeführt werden, so daß man an die Wasserstofflinien anschließen kann, oder die in einem bekannten Verhältnis zu einem anderen Zusatzelement stehen, bei dem geeignete Übergangswahrscheinlichkeiten gemessen oder berechnet sind. Außerdem kann das Auftreten und die Intensität von verbotenen Linien in Abhängigkeit vom interatomaren Feld quantitativ verfolgt werden. Auch die Verbreiterungsvorgänge kann man an den Linien-

<sup>1</sup> LARENZ, R. W., u. H. BARTELS: Naturwiss. **37**, 164 (1950).

formen studieren. Dazu müssen natürlich erst Methoden erprobt werden, die eine Beimischung von Zusatzstoffen ermöglichen. Gase können z. B. in die Turbine eingeführt werden, Flüssigkeiten verwendet man direkt an Stelle des Wassers zur Stabilisierung und feste Stoffe wird man, sofern sie wasserlöslich sind, vorher im Stabilisierungswasser auflösen. Für unlösliche Materialien kehrt man am besten zur alten unsymmetrischen Form des Bogens zurück, indem man z. B. einfach das Loch einer Endplatte mit der Elektrode verschließt und diese mit dem Zusatzmaterial versieht. Dann muß nicht nur das ganze Wasser, sondern auch der Dampf des Zusatzstoffes aus dem Loch der anderen Endplatte austreten. Die Ausbildung des Kanals wird dadurch nicht gestört. Besonders interessant wäre es, nach dem theoretisch vorhergesagten Elektronenaffinitätsspektrum des neutralen Wasserstoffatoms im Bogen zu suchen.

b) Auf elektrischem Gebiet ist die Prüfung der Formel für den Ionenquerschnitt von GvosDOVER, die bereits oben besprochen wurde, in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und dem Absolutbetrage nach von Bedeutung für alle intensiven Gasentladungen. Ferner kann der Einfluß der magnetischen Kontraktion der einzelnen Stromfäden auf die Bogenentladung untersucht werden, wenn man die radiale Verteilung der Stromdichte aus dem Temperaturabfall kennt. Es wird sich zeigen, daß diesem Einfluß bei den bis jetzt erreichten Verhältnissen allenfalls die Bedeutung einer Korrektur zukommt. Erst bei Stromstärken von etwa 1000 Amp und kleinen Bogendurchmessern wäre eine erkennbare Kontraktion denkbar, weil dann der Rückkopplungscharakter des Vorgangs zum Tragen kommt. Denn erst, wenn eine deutliche Kontraktion eingetreten ist, erhöht sich die Stromdichte in der Mitte, diese steigert das Magnetfeld und bewirkt eine weitere Kontraktion usw. bis durch den thermischen Expansionsdruck ein Gleichgewicht erreicht wird. Vielleicht ist so der dünne helle Faden von freien 1000 Amp-Bögen zu verstehen<sup>1</sup>.

Schließlich sind die Leitfähigkeiten des Bogens zum Verständnis der Bogeneigenschaften wichtig. Die bisherigen Messungen lassen vermuten, daß sich ein Plasmabogen etwa wie ein Draht verhält, d. h. daß er etwa das OHMSche Gesetz befolgt.

c) Als letztes Gebiet soll hier die Plasmaforschung genannt werden. Das Plasma hat bekanntlich Eigenschaften, die teils einem Gas, teils einem Elektrolyten, teils einer Flüssigkeit und teils einem Metall ähnlich sind. Besonders der nicht stromführende Plasmastrahl ist geeignet, um daran die Eigenschaften des freien Plasmas zu untersuchen: Verhalten im Magnetfeld, Kohäsion, Plasmaschwingungen, Abkühlungsvorgänge u. a. m.

<sup>1</sup> FINKELNBURG, W.: Hochstromkohlebogen, S. 193. Berlin: Springer 1948.  
Zeitschrift für Physik. Bd. 129.

Auch auf chemischem und technischem Gebiet konnte der Hochleistungsbogen und der Plasmastrahl mit der hohen Temperatur und dem hohen Gehalt an atomarem Wasserstoff und Sauerstoff Anwendungsmöglichkeiten finden.

Herrn Prof. Dr. W. LOCHTE-HOLTGREVEN, der diese Arbeit in jeder Weise unterstützt hat, bin ich zu großem Dank verpflichtet.

An den Entwicklungen und Messungen hat Herr cand. phys. F. BURHORN wesentlichen Anteil.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die den Steinheil-Quarz-GH für die Spektralaufnahmen bereitstellte, gebührt ebenfalls mein Dank.

Die Kohlen wurden in dankenswerter Weise von der Firma Ringsdorf, Mehlem-Rh. kostenlos zur Verfügung gestellt, sie haben sich bestens bewährt.

Kiel, Institut für Experimentalphysik der Universität.

## Über den Temperatur- und Druckeinfluß auf Elektronenterme in Kristallen.

Von  
H. K. PAETZOLD.

Mit 6 Figuren im Text.

(Eingegangen am 19. November 1950.)

Es wird der Temperatur- und Druckeinfluß auf Linien des  $\text{Cr}^{+++}$  im Rubin und Alexandrit und des  $\text{Nd}^{+++}$  in  $\text{Pr}(\text{Nd})(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  untersucht. Durch Druckerhöhung (Verkleinerung der Gitterkonstanten) wird eine Depression der Termschwerpunkte und eine Vergrößerung der Term-aufspaltung erzielt. Da das gegenseitige Verhalten der Temperatur- und Druckverschiebung sich nach den Beobachtungen nicht befriedigend aus einer rein statischen Betrachtungsweise des Kristallgitters verstehen zu lassen scheint, wird versuchsweise ein Einfluß der thermischen Gitterschwingungen angenommen, der formal durch eine „schwingungsbedingte“ Temperaturverschiebung dargestellt werden kann, die mit steigender Temperatur nach rot gerichtet ist. — Die Temperaturzunahme der Linienbreiten geht wesentlich stärker als mit  $|T|$  und kann gut durch eine  $\epsilon$ -Funktion der Temperatur dargestellt werden. Sie läßt sich nicht ausschließlich als STARK-Effekt des zeitlich variablen Anteils des elektrischen Kristallfeldes deuten, sondern erfordert ein stark von der Temperatur und den Termen abhängiges Zusatzglied, das in Größe und Temperaturgang der obigen schwingungsabhängigen Rotverschiebung sehr ähnlich ist.

### 1. Einleitung.

Die Ionen der Seltenen Erden und der Übergangselemente zeigen bekanntlich auch in Kristallen in Emission und Absorption verhältnismäßig scharfe Spektren. Sie stehen damit in Gegensatz zu den übrigen Elementen, bei denen die Elektronenterme in festen Körpern zu breiten Bändern „verschmiert“ werden, so daß keine detaillierten Auskünfte über die zwischen Leuchttatom und Umgebung herrschende Wechselwirkung zu erlangen sind. In den obigen Spezialfällen wird das Leuchtelektron durch eine abgeschlossene Schale des Atoms selbst, bzw. durch eine Atomgruppe genügend stark gegenüber den Störungen des Kristallfeldes abgeschirmt, so daß linienhafte Absorptionsbanden<sup>1</sup> auftreten können, die eine feinere Beobachtung zulassen. Andererseits ist aber die Koppelung zwischen Leuchttatom und Gitter noch groß genug, so daß sich die interessierende Wechselwirkung zwischen beiden in einem genügend starken Einfluß auf die Linien verrät (vgl. [1]). Dieser zeigt sich in einer Verbreiterung, Verschiebung und Aufspaltung und in dem

<sup>1</sup> Im folgenden werden nur Absorptionslinien betrachtet.



Auftreten neuer Auswahlregeln, die von der Symmetrie des Kristallfeldes mitbestimmt werden.

Eine grundsätzliche Schwierigkeit besteht darin, daß die Linien der freien Ionen mit den jetzigen experimentellen Hilfsmitteln nicht beobachtet werden können, da es sich um magnetische oder erzwungene elektrische Dipolstrahlung höherwertiger Ionen handelt. Deshalb ist eine direkte Beobachtung der Veränderungen, die das Spektrum eines Ions beim Einbau desselben in ein Kristallfeld erleidet, nicht möglich. Es können nur die Bedingungen im Kristall selbst variiert werden. Daher wurden bei den bisherigen Untersuchungen neben einer genauen Termanalyse des Kristallspektrums entweder die Spektren eines Ions in verschiedenen Kristallgittern, zum Teil bei verschiedenen Temperaturen, oder die Spektren verschiedener Ionen in demselben Gitter verglichen<sup>1</sup>.

Ergänzend hierzu wird im folgenden der Einfluß von Temperatur- und Druckänderungen auf die Linien in einem Kristall untersucht. Erstere variieren die thermische Energie und den mittleren Gitterabstand, letztere nur diesen, so daß durch Vergleich der beobachteten Druck- und Temperatureffekte eine Trennung der verschiedenen wirklichen Komponenten versucht werden kann.

## 2. Experimentelles.

Die benutzte experimentelle Anordnung ist schon in einer früheren Arbeit des Verfassers beschrieben worden [4]. Untersucht wurden Absorptionslinien des  $\text{Cr}^{+++}$  im Rubin ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Alexandrit ( $\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) und des  $\text{Nd}^{+++}$  als Beimengung in  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in unpolarisiertem Licht, so daß die Übergangselemente und die Seltenen Erden durch je ein Element vertreten waren. Bei den untersuchten Linien handelt es sich ausschließlich um reine Elektronensprunglinien, also um Übergänge, bei denen keine Schwingungen des Kristallgitters beteiligt sind. Es wurden Temperaturen im Bereich von 80 bis 300 K und Drucke bis 1000 Atm. angewandt. Beim Neodym konnten auch Aufnahmen bei 20° K zur Auswertung herangezogen werden<sup>2</sup>. Die Genauigkeit der thermoelektrischen Temperaturmessung betrug  $\pm 2^\circ$ , die der Druckmessung  $\pm 10$  Atm. Für jeden Wert standen im Durchschnitt 3 Aufnahmen zur Verfügung. Die Lage einer Linie konnte aus den Photometerkurven auf etwa 0,03 Å genau bestimmt werden, zum Teil genauer. Der Fehler der Halbwertbreiten betrug etwa 3%. Die Helligkeit des bei einer Autokollimationsaufstellung immer verhältnismaßig starken Streulichtes konnte an den Rändern der Spektren bestimmt werden. Eine entsprechende Korrektur wurde angebracht.

<sup>1</sup> Eine Übersicht über die Literatur ist zu finden bei G. Joos [2] und bei K. H. HELLWEGE [3].

<sup>2</sup> Für die Überlassung der Aufnahmen bin ich Frau Dr. A. M. HELLWEGE zu Dank verpflichtet.



eines im Kristallfeld aufgespaltenen Terms sind, bietet sich eine Stütze vielleicht darin, daß beide Linien, die nach DEUTSCHBEIN [7] vom Grundzustand ausgehen, in bezug auf ihre Beeinflussung durch Temperatur und Druck sehr ähnlich sind, im Gegensatz zu den blauen Linien  $B_1, B_2$ . Auch der Umstand, daß der Abstand der roten Linien nach DEUTSCHBEIN [8] und SAUER [9] stark von der jeweiligen Kristallstruktur in dem Sinne abhängt, daß er in Kristallen mit geringerer Symmetrie größer als in

solchen mit höherer ist, würde sich gut einfügen. Es ist aber zu betonen, daß durch die Unsicherheit des Termschemas der Rubinlinien wesentliche Schlüsse im folgenden nicht berührt werden.

Wie Verfasser schon früher gezeigt hat, können durch Anwendung von genügend hohem Druck ebenfalls Linienverschiebungen erzeugt werden [4]. Diese sind bis zu Drucken von 1000 Atm. noch klein, in der Größenordnung von  $4 \text{ cm}^{-1}$ , der geringen Kompressibilität fester Körper entsprechend. Die bei 80 und  $290^\circ \text{ K}$  gemessenen

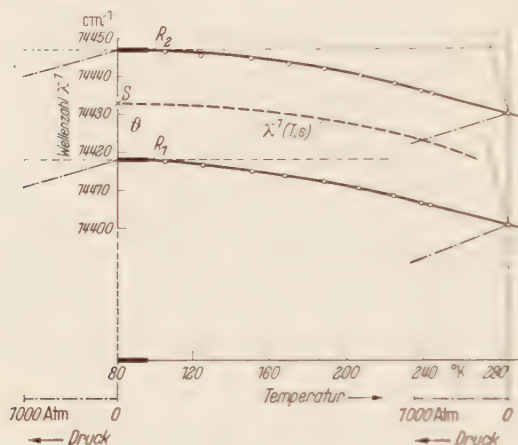


Fig. 2. Temperaturverschiebung bei  $p=1 \text{ Atm.}$  und Druckverschiebungen des roten Kristallbesetzers  $R_1, R_2$ . Eintragungen und Eintragungen wie in Fig. 1. Man achte besonders auf die hier sehr große Diskrepanz bei  $290^\circ \text{ K}$  zwischen gemessener und berechneter Druckverschiebung. Verschiebungen sind in zehntausenden  $\text{cm}^{-1}$  eingezeichnet. Temperaturverschiebung und die Wellenzahlenskala eingezeichnet. ( $3\alpha/\chi = -15 \text{ Atm./Grad.}$ )

relativen Termverschiebungen sind zum Vergleich mit den durch Temperaturänderungen erzielten ebenfalls in den Fig. 1 und 2 aufgetragen.

Allgemein wird die Verschiebung einer Linie — die ja hier ein Übergang zwischen Aufspaltungskomponenten der Terme des freien Ions im Kristallfeld ist — bestimmt von den Verschiebungen der Termkomponenten, die sich ihrerseits aus den Verschiebungen der Termschwerpunkte und den Änderungen der Term aufspaltung zusammensetzen. Da sich beide Effekte überlagern, läßt sich über Größe und Gang der resultierenden Linienverschiebung von vornherein nichts Náhleres aussagen. Unter Term aufspaltungen sind die Abstände der Komponenten vom gemeinsamen Termschwerpunkt zu verstehen<sup>1</sup>; die

<sup>1</sup> Für das Nd sind hier die Termschwerpunkte nicht genau gegeben, da der untere Term noch weitere Komponenten besitzt [6], die aber bei den für ausreichend scharfe Spektren erforderlichen tiefen Temperaturen noch nicht genügend besetzt sind, und da bei dem oberen Term eine Komponente ebenfalls nicht erfaßt werden konnte. Es handelt sich also nur um „Teilschwerpunkte“.

Abstände der Komponenten voneinander (in Fig. 1 und 2 mit  $\vartheta$  bezeichnet) ergeben sich aus den Term aufspaltungen additiv.

Tabelle 1. *Linienverschiebung.*

Linie		$T=80^{\circ}\text{K}$			$T=290^{\circ}\text{K}$		
		Wellenzahl $\lambda^{-1} (\text{cm}^{-1})$	$\frac{d\lambda^{-1}}{dT} \left( \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{Grad}} \right)$	$\frac{d\lambda^{-1}}{dp} \left( \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{Atm}} \right)$	$\frac{d\lambda^{-1}}{dT} \left( \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{Grad}} \right)$	$\frac{d\lambda^{-1}}{dp} \left( \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{Atm}} \right)$	
Rubin	$\left\{ \begin{array}{l} R_1 \\ R_2 \\ B_1 \\ B_2 \end{array} \right.$	14418	$-3,5 \cdot 10^{-2}$	$-7,5 \cdot 10^{-4}$	$-13,9 \cdot 10^{-2}$	$-9,4 \cdot 10^{-4}$	
		14447	$-3,2 \cdot 10^{-2}$	$-6,7 \cdot 10^{-4}$	$-14,1 \cdot 10^{-2}$	$-8,3 \cdot 10^{-4}$	
		21450	$-2,0 \cdot 10^{-2}$	$-1,0 \cdot 10^{-4}$	$-13,0 \cdot 10^{-2}$	$-1,2^* \cdot 10^{-4}$	
		21520	$-4,0 \cdot 10^{-2}$	$-1,0 \cdot 10^{-4}$	$-22,0 \cdot 10^{-2}$	$-1,2^* \cdot 10^{-4}$	
Alexan- drit	$\left\{ \begin{array}{l} R_1 \\ R_2 \end{array} \right.$	14740	$-2,8 \cdot 10^{-2}$	$-8,8 \cdot 10^{-4}$			
		14777	$-1,8 \cdot 10^{-2}$	$-6,0 \cdot 10^{-4}$			
Nd <sup>+++</sup>	$\left\{ \begin{array}{l} \text{IIa} \\ \text{Ia} \\ \text{IIb} \\ \text{Ib} \\ \text{IIc} \\ \text{Ic} \end{array} \right.$	19038	$+4,8 \cdot 10^{-2}$	$-20,3 \cdot 10^{-4}$			
		19066	$+1,9 \cdot 10^{-2}$	$-13,6 \cdot 10^{-4}$			
		19106	$+6,0 \cdot 10^{-2}$	$-22,6 \cdot 10^{-4}$			
		19134	$+3,0 \cdot 10^{-2}$	$-16,4 \cdot 10^{-4}$			
		19144	$+2,2 \cdot 10^{-2}$	$-15,3 \cdot 10^{-4}$			
		19172	$-0,7 \cdot 10^{-2}$	$-9,1 \cdot 10^{-4}$			

Tabelle 2. *Komponentenabstände.*

	$T=80^\circ \text{K Nd}^{+++}$			Alexandrit	Rubin	$T=290^\circ \text{K}$ Rubin
	$\vartheta_1$	$\vartheta_2$	$\vartheta_3$	$\vartheta (R_2-R_1)$	$\vartheta (R_2-R_1)$	$\vartheta (R_2-R_1)$
$\frac{d\vartheta}{dT} \left( \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{Grad}} \right)$	$-3,0 \cdot 10^{-2}$	$-1,1 \cdot 10^{-2}$	$-3,7 \cdot 10^{-2}$	$+1,0 \cdot 10^{-2}$	$+0,3 \cdot 10^{-2}$	$-0,2 \cdot 10^{-2}$
$\frac{d\vartheta}{dp} \left( \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{Atm.}} \right)$	$-6,4 \cdot 10^{-4}$	$-2,5 \cdot 10^{-4}$	$-7,3 \cdot 10^{-4}$	$+2,8 \cdot 10^{-4}$	$+0,8 \cdot 10^{-4}$	$+1,0 \cdot 10^{-4}$
$\frac{d\vartheta}{dp} \left( \frac{\text{Atm.}}{\text{Grad}} \right)$	-47	-45	-50	+36	+38	-20

In Tabelle 1 und 2 sind die gemessenen Druck- und Temperaturverschiebungen der Linien bzw. die sich daraus ergebenden Änderungen der Komponentenabstände zusammengestellt. Aus den Tabellen und den obigen Figuren läßt sich entnehmen, daß durch Druck, also durch Verkleinerung der Gitterkonstanten und damit Vergrößerung des Kristallfeldes, der angeregte Term in Richtung auf den Grundterm hin verschoben wird und die Aufspaltungen vergrößert werden, in Übereinstimmung mit anderen Beobachtungen [10]. Ein Vergleich der Messungen beim Rubin bei  $80^\circ \text{K}$  und Zimmertemperatur zeigt, daß die Druckverschiebung nur wenig temperaturabhängig ist. Die kleinen Unterschiede der Meßdaten nach Tabelle 1 entsprechen in ihrer Größe dem auch sonst bei festen Körpern festgestellten geringen Ansteigen der Kompressibilität mit der Temperatur.

\* Nach  $R_1, R_2$  extrapoliert.



Wenn die Lage der Termschwerpunkte und die Termaufspaltungen nur von der Gitterkonstanten, d.h. dem statischen Anteil des Kristallfeldes abhängen, so müßte erwartet werden, daß durch eine Temperaturerhöhung und damit durch die thermische Ausdehnung eine Linien- bzw. Komponentenverschiebung in umgekehrtem Sinn erzeugt wird als durch Druckerhöhung. Es sollte dann für *alle Linien* eines Kristalls das Verhältnis Druckverschiebung zu Temperaturverschiebung konstant<sup>1</sup> und numerisch gleich dem negativen Wert des Quotienten  $3\bar{\alpha}/\chi$  sein, wenn  $\bar{\alpha}$  den mittleren linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und  $\chi$  die Volumkompressibilität bedeuten. Diese Bedingungen werden aber von den gemessenen Werten nach Tabelle 1 nicht erfüllt. Vielmehr unterscheidet sich z.B. bei den roten und blauen Rubinlinien das obige Verhältnis nach Tabelle 1 um den Faktor 4 bis 10, und beim Nd<sup>+++</sup> müßte aus dem Verhalten der Komponente I<sub>1</sub> im Gegensatz zu den anderen auf einen negativen Ausdehnungskoeffizienten geschlossen werden (vgl. Fig. 1). Ähnliches gilt beim Rubin (Fig. 2), wo sich bei Zimmertemperatur nach Tabelle 1  $\bar{\alpha}/\chi$  zu  $-50$  Atm./Grad (rote Linien  $R_1 R_2$ ) bzw. zu  $+600$  Atm./Grad (blaue Linien  $B_1 B_2$ ) ergibt, während nach direkten Messungen [11] sich ein *positiver* Ausdehnungskoeffizient mit  $\bar{\alpha}/\chi = -5$  Atm./Grad ergibt. Die Rubinlinien zeigen also bei 290° K nach den obigen Vorstellungen verglichen mit dem Temperaturgang eine um Größenordnungen zu kleine Druckverschiebung mit falschem Vorzeichen. Das gleiche gilt von den Alexandritlinien.

Diese Diskrepanzen verschwinden aber, wenn man die Änderungen der Termkomponentenabstände betrachtet und die entsprechenden Verhältnisse bildet (Tabelle 2). Danach haben diese beim Nd das zu erwartende Vorzeichen und den gleichen Betrag innerhalb der Meßgenauigkeit. Man erhält bei 80° K  $\bar{\alpha}/\chi$  zu  $-16$  Atm./Grad, ein Wert, der in der bei festen Körpern üblichen Größenordnung liegt. Beim Rubin ist bei 290° K  $\bar{\alpha}/\chi = -7$  Atm./Grad in guter Übereinstimmung mit der direkten Messung. Bei 80° K wurde beim Rubin und Alexandrit ein negativer Ausdehnungskoeffizient folgen, wenn sich auch für den Betrag von  $\bar{\alpha}/\chi$  ein plausibler Wert von 12 Atm./Grad ergibt (s. unten).

Wegen des additiven Zusammenhanges ist anzunehmen, daß die für die Komponentenabstände gefundenen Ergebnisse auch für die Abstände der Komponenten von ihrem Schwerpunkt d.h. für die Term-*aufspaltung* gelten<sup>2</sup>. Danach scheint zu folgen, daß die *Termaufspaltung*

<sup>1</sup> Diese Bedingung müßte auch dann erfüllt sein, wenn die thermische Linienverschiebung durch eine Feldänderung hervorgerufen wird, die durch eine temperaturbedingte Strukturumwandlung des Kristalls bewirkt wird, wie sie kürzlich von A. M. HELLWEGE und K. H. HELLWEGE beobachtet worden ist [10].

<sup>2</sup> Leitet man aus den 3 Komponenten  $a, b, c$  des Nd<sup>+++</sup> einen „Teilschwerpunkt“ und die auf ihn bezogenen Aufspaltungsänderungen ab, so ergeben sich dieselben Werte des Verhältnisses Temperatur-Druckvariation wie bei den Komponentenabständen.



hauptsächlich eine Funktion der Gitterkonstanten allein ist, d.h., daß es gleichgültig ist, ob diese durch Änderung des Druckes oder der Temperatur variiert wird. Ganz offensichtlich gilt das aber für die Verschiebung der *Termschwerpunkte* nicht, denn diese sind die Differenzen aus den Linienverschiebungen und den Term aufspaltungen, und erstere zeigen die oben besprochenen Anomalien. Dieses Verhalten kann einmal besagen, daß bei den Termschwerpunkten, auch wenn der Kristall statisch betrachtet wird, eine temperaturbedingte Kompression eine andere Verlagerung bewirkt als eine druckbedingte. Beim  $\text{Nd}^{++}$  müßte dann der obere Term im ersten Fall etwa 5mal stärker beeinflußt werden als im zweiten. Aus dem besonders krassen Verhalten der Rubinlinien müßten noch weit größere Unterschiede gefolgert werden. Es erscheint deshalb angebracht, als eine weitere Möglichkeit den Fall zu diskutieren, daß die bisherige rein statische Betrachtungsweise des Kristallgitters hier nicht mehr ausreichend ist, sondern daß auch die Gitterschwingungen von Einfluß sind. Unter Berücksichtigung des über die Term aufspaltung Gesagten kann dann versucht werden, die Temperaturverschiebung formal in einen kompressionsbedingten und einen schwingungsbedingten Anteil aufzuspalten, wobei der letztere physikalisch ein Maß für den Einfluß der Gitterschwingungen darstellen soll.

Es sei:

$T_0$	eine feste Ausgangstemperatur,
$\Delta\lambda^{-1}(T)$	die gesamte temperaturbedingte Linienverschiebung,
$\Delta\lambda^{-1}(T, k)$	ihr kompressionsabhängiger,
$\Delta\lambda^{-1}(T, s)$	ihr schwingungsabhängiger Anteil,
$\Delta\lambda^{-1}(p)$	die druckbedingte Linienverschiebung,
$\Delta\vartheta(p)$	die druckbedingte,
$\Delta\vartheta(T)$	die temperaturbedingte Änderung eines Komponentenabstandes.

Es werde gesetzt:

$$\Delta\lambda^{-1}(T, s) = \Delta\lambda^{-1}(T) - \Delta\lambda^{-1}(T, k), \quad (1)$$

wobei  $\Delta\lambda^{-1}(T, k)$  berechnet werden kann durch entweder

$$\Delta\lambda^{-1}(T, k) = \Delta\vartheta(T) \frac{\Delta\lambda^{-1}(p)}{\Delta\vartheta(p)} \quad (2a)$$

oder

$$\Delta\lambda^{-1}(T, k) = - \frac{d\lambda^{-1}}{dp} \int_{T_0}^T \frac{3\bar{\alpha}}{\chi} dT. \quad (2b)$$

Bei den letzten beiden Gleichungen wird vorausgesetzt, daß die Kompressionsverschiebung als linear mit der Kompression gehend angenommen werden darf, was nach den Messungen bis zu 1000 Atm.

entsprechend einer Temperaturerniedrigung von 25 bis  $50^\circ$  genügend genau erfüllt ist. Die in (2b) noch eingehende Temperaturabhängigkeit von  $\bar{\alpha}\chi$  wurde dadurch berücksichtigt, daß nach GRUNEISEN  $\bar{\alpha}\chi \sim C_\theta$  gesetzt und  $C_\theta$  nach der DEBYESchen Theorie berechnet wurde (vgl. unten). Die Druckverschiebung  $d\lambda^{-1}/dp$  kann hier als temperaturunabhängig angenommen werden. Gemäß der Tatsache, daß bei allen hier untersuchten Linien Tabelle 1 durch Druckerhöhung eine Rotverschiebung bewirkt wird, folgt aus den Gl. (2a), (2b) bei Temperaturerhöhung immer eine *Kompressionsverschiebung nach violett*.

Beim Neodym ergibt sich nach beiden Formeln innerhalb von 20% für die 3 Komponenten  $a$ ,  $b$ ,  $c$  dieselbe Verschiebung  $\Delta\lambda^{-1}(T, s)$  nach längeren Wellen (Fig. 1), so daß diese nach den Beobachtungen als schwingungsbedingte Verlagerung des *Termscharpunktes* aufgefaßt werden kann. Bei der Komponente  $c$  ist im Gegensatz zu den anderen nach den Druckversuchen die Kompressionsverschiebung  $\Delta\lambda^{-1}(T, k)$  nach violett immer kleiner als die schwingungsbedingte Rotverschiebung des Terms, so daß mit wachsender Temperatur eine Rotverlagerung resultiert. Ferner kommt das Verhalten der Komponente  $a$ , wo nach Fig. 1, ausgezogene Kurve, unterhalb von  $T \approx 80^\circ \text{K}$  ein Vorzeichenwechsel der Temperaturverlagerung eintritt, jetzt zwanglos dadurch zustande, daß bei tieferen Temperaturen ( $T < \theta_\theta$ ) wegen des Verhaltens von  $\bar{\alpha}\chi$  die kompressionsbedingte Verschiebung stärker mit der Temperatur anwächst als die schwingungsbedingte, während bei höheren Temperaturen das Umgekehrte der Fall ist.

Beim Rubin und Alexandrit geben die Gl. (2a) und (2b) für  $\Delta\lambda^{-1}(T, s)$  einen etwas verschiedenen Verlauf, wenn man für  $\bar{\alpha}\chi$  den Wert bei Zimmertemperatur benützt (s. unten). Dies ist aber ohne wesentliche Bedeutung, da hier im Gegensatz zum Neodym die ebenfalls nach rot gehende — Schwingungsverschiebung immer stark überwiegt und so den Verlauf der gesamten Temperaturverlagerung maßgeblich bestimmt (Fig. 2).

In Fig. 3a sind für einige Linien die Kurven  $\Delta\lambda^{-1}(T, s)$  zusammengestellt. Da hier angenommen wird, daß sie durch die Schwingungsquanten des Gitters bestimmt werden, wurde als unabhängige Variable nicht  $T$ , sondern  $T/\theta_\theta$  gewählt.  $\theta_\theta$  ist die charakteristische Temperatur des Kristalls, für die  $\theta_\theta = \frac{h\nu}{k}$  gilt, wobei  $\nu$  die Grenzfrequenz bedeutet. Diese wurde nach verschiedenen Formeln abgeschätzt (EINSTEIN<sup>12</sup>, BLACKMAN<sup>13</sup>). Für Rubin und Alexandrit erhält man nach ihnen für  $\nu$  einen Wert von  $1,6 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ , während eine RAMAN-Frequenz

<sup>1</sup> Sie gelten streng nur für ein kubisches Gitter, können aber hier auch bei den vorliegenden Kristalltypen (Rubin, Alexandrit hexagonal, Pr-Nd-Salz monoklin) mit ausreichender Näherung angewandt werden.

von  $1,4 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$  beobachtet wurde [7]. Für das komplizierte Pr-Nd-Salz, das vom Idealfall des einfachen Körpers weit entfernt ist, kann die Angabe einer charakteristischen Temperatur nur eine grobe Abschätzung bedeuten. Hier ergibt sich - die Atomkomplexe als ganze Bausteine aufgefaßt<sup>1</sup> -  $\tau_g$  zu  $0,4 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ , während äußere Gitterschwingungen im Bereich von  $0,06$  bis  $0,9 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$  festgestellt wurden [6], [14], [15].

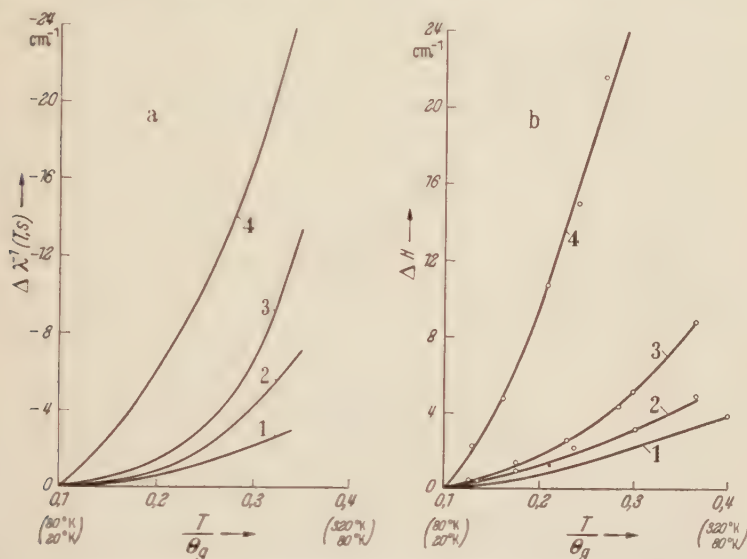


Fig. 3 a u. b. Schwingungsbedingte Verschiebung  $\Delta \lambda^{-1}(T, s)$  (a) und Temperaturzunahme  $\Delta H$  der Linienbreite (b). 1 Nd-Linien; 2 Alexandritlinien  $R_1 R_2$ ; 3 Rubinlinien  $R_1 R_2$ ; 4 Rubinlinie  $B_1$ . Von den an der Abszisse in Klammern beigefügten Temperaturangaben beziehen sich die oberen auf Rubin und Alexandrit ( $\theta_g \approx 800^\circ \text{ K}$ ), die unteren auf das Pr-Nd-Salz ( $\theta_g \approx 200^\circ \text{ K}$ ).

Die Annahme einer durch einen Einfluß der Gitterschwingungen bewirkten Verlagerung der Terme würde also das bisherige Beobachtungsmaterial zwanglos deuten. Da man annehmen darf, daß der angeregte Term stärker beeinflusst wird als der Grundterm, so würden die Terme durch die Gitterschwingungen eine Senkung erfahren, was dem allgemeinen Verhalten von Absorptionsbanden nach der KOENIGSBERGERschen Regel [16] analog wäre.

Lehrreich ist ferner ein Vergleich des Temperaturganges der Term-aufspaltung bei dem Neodymsalz und beim Rubin. Bei ersterem ist sie eine monotone Funktion der Temperatur, während sie bei letzterem ein sehr flaches Maximum durchläuft (Fig. 4). Dies würde bedeuten, daß beim Korund etwa ab  $200^\circ \text{ K}$  durch Temperaturniedrigung das Kristallfeld verkleinert wird, was physikalisch am einfachsten durch

<sup>1</sup> Es werden also nur die äußeren Gitterschwingungen berücksichtigt.

die Annahme eines negativen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (zumindest in einer Achsenrichtung) zu deuten wäre, wie er unterhalb von 70° K z.B. auch bei der Zinkblende beobachtet wird [17], immer unter der noch etwas fraglichen Voraussetzung, daß das rote Chromdublett wirklich durch Aufspaltung im Kristall erzeugt wird. Auf die Frage der Linienverschiebung an sich ist diese Unsicherheit, wie schon erwähnt, ohne wesentliche Bedeutung.

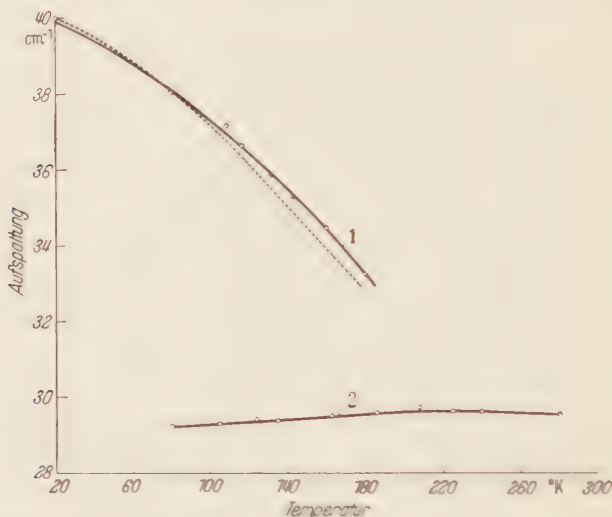


Fig. 4. Temperaturgang der Term-aufspaltung. 1 Komponentenabstand  $\vartheta_2$  der Gruppe E des Neodym (die punktierte Kurve gibt den nach dem DEBYESchen Körper berechneten Verlauf); 2 Komponentenabstand von  $\vartheta(R_2 - R_1)$  beim Rubin.

Nach den bisherigen Voraussetzungen müßte weiter für die Term-aufspaltung genähert gelten ( $\vartheta_0$  Aufspaltung bei  $T_0$ )

$$\vartheta = \vartheta_0 + C \int_{T_0}^T C_v dT, \quad (3)$$

da die Aufspaltung nach den obigen Ergebnissen *nur* von der Kompression abhängt und  $\propto \chi \sim C_v$  gesetzt werden kann. Die Konstante  $C$  bestimmt sich durch Einsetzen eines Wertes für  $\vartheta$ . Nach Fig. 4 stimmt der so berechnete Verlauf überraschend gut mit dem gemessenen überein.

Der beim Rubin verglichen mit dem SE-Salz sehr kleine Temperaturgang der Aufspaltung (Fig. 4) läßt sich gut durch den sicher mindestens um eine Größenordnung größeren Ausdehnungskoeffizienten des letzteren verstehen.

#### 4. Linienbreite.

Der im allgemeinen am meisten ins Auge springende Temperatureinfluß bei Linien von Kristallen ist ihre Verbreiterung mit steigender



Temperatur, die zum Teil so stark ist, daß Linien, die beim Siedepunkt von Luft oder Wasserstoff eine ausgezeichnete Schärfe aufweisen, unter Umständen schon bei Zimmertemperatur so verwaschen sind, daß sie mit ihrer Umgebung verschwimmen. BECQUEREL [18] hat schon frühzeitig aus Messungen bei 2 Temperaturen abgeleitet, daß die Linienbreite proportional mit  $|T|$  wächst. HERZFELD [19] hat versucht, dieses Ergebnis als STARK-Effekt des von den Wärmeschwingungen herrührenden variablen Feldanteils zu deuten.

Unter der Breite einer Linie wird im folgenden immer ihre Halbwertbreite verstanden. Sie wurde in einem Temperaturintervall von rund 200° bei durchschnittlich zehn gleichmäßig verteilten Temperaturen gemessen, so daß ihr Gang genügend genau festgelegt werden konnte.

Wie auch die folgenden experimentellen Ergebnisse zeigen werden, kann der genauere Mechanismus der Verbreiterung von Linien in Kristallen als noch nicht endgültig geklärt angesehen werden. Allgemein unterscheidet man einen temperaturabhängigen und einen temperaturunabhängigen Anteil. Letzterer kann durch keine noch so intensive Abkühlung unterschritten werden und soll durch endliche Lebensdauer der Terme, Resonanzeffekte, Nullpunktsschwingung des Gitters und eine eventuelle räumliche Schwankung der Lage der Leuchtatome in demselben bedingt sein. Diese Restbreite ist teils beträchtlich, teils sehr gering wie im Fall des Europiums [20]. Als Ursache für die Temperaturverbreiterung kommen nach den üblichen, summarischen Vorstellungen Dopplereffekt, Stöße und die von den Wärmeschwingungen erzeugten Feldschwankungen in Frage. Dabei sollen, wenigstens bei tieferen Temperaturen, die Feldschwankungen ausschlaggebend sein, während der Dopplereffekt dagegen zurücktritt. Bei den hier benutzten Temperaturen ist das für letzteren auch zu erwarten, denn eine Abschätzung ergab, daß er bei den roten Chromlinien bei 80° K nicht mehr als  $\frac{1}{100}$  der gemessenen Gesamtbreite ausmachen kann.

Offenbar hat eine Aussage über die Breite und ihren Temperaturgang nur dann eine durchsichtige Bedeutung, wenn die betreffende Linie einfach ist und nicht aus mehreren unaufgelösten Komponenten besteht. Diese Gefahr ist aber bei Linien von Kristallen besonders zu beachten. Es wurden deshalb nur solche Linien berücksichtigt, die symmetrisch waren und deren Form (s. unten) auch bei starkem Temperaturgang der Breite erhalten blieb, da dann eine eventuell noch verborgene komplexe Struktur ohne wesentlichen Einfluß ist. Ein Beispiel, wie durch einen hier leicht entgehenden — komplexen Linienbau Verfälschungen entstehen können, geben die roten Rubinlinien. Durchstrahlt man nämlich den Kristall mit natürlichem Licht in Richtung seiner optischen Achse, beobachtet man also das ordentliche Spektrum,

so zeigen beide Linien bei der Temperatur der flüssigen Luft eine deutliche, wenn auch geringe Asymmetrie und eine etwas andere Linienform als bei Zimmertemperatur. Die oben genannten Kriterien werden aber gut erfüllt, wenn man senkrecht zur optischen Achse beobachtet, wobei zu beachten ist, daß im durchlaufenen Temperaturbereich die Breite im Verhältnis 1:7 variiert. Nimmt man an, daß im ersten Fall die Linien aus je 2 Komponenten bestehen mit einer Breite, wie sie im zweiten Fall gemessen wird, so ergibt sich aus der Summationskurve

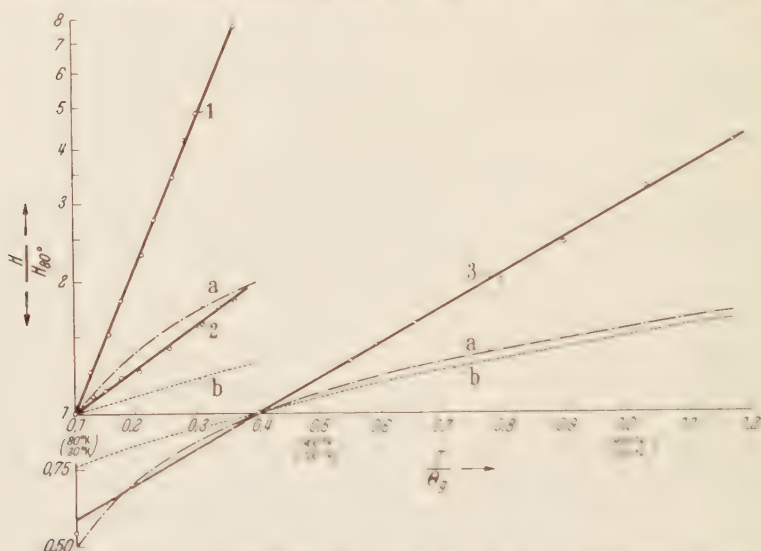


Fig. 5. Temperaturgang der Halbwertsbreite  $H$ . 1 Rubinlinien  $R_1, R_2$ ; 2 Alexandritlinie  $R_3$ ; 3 Nd-Linie. Ib. a Jeweils Gang nach der  $\sqrt{T}$ -Beziehung, b nach dem DEBYESchen Körper. (Temperaturangaben wie bei Fig. 4.)

ein Komponentenabstand von etwa  $1 \text{ cm}^{-1}$  in guter Übereinstimmung mit [21]. Danach muß die von DEITSCHBEIN [7] bei Abkühlung von 80 auf  $20^\circ \text{ K}$  festgestellte nur noch geringfügige Zunahme der Schärfe des roten ordentlichen Dubletts wohl hauptsächlich auf seinen komplexen Bau zurückgeführt werden<sup>1</sup>, denn die dortigen Werte fügen sich gut unseren Messungen ein.

Bei sämtlichen hier untersuchten Linien ergab sich nun im Gegensatz zu BECQUEREL eine wesentlich stärkere Zunahme der Breite als mit der Wurzel aus der Temperatur [vgl. auch [22]]. Vielmehr wächst die Breite analog der schwingungsbedingten Linienverschiebung mit steigender Temperatur immer stärker an, so daß die Breite empirisch mit guter Genauigkeit als  $\alpha$ -Funktion der absoluten Temperatur dargestellt

<sup>1</sup> Ist die Linienbreite nicht mehr groß gegenüber dem Komponentenabstand, so fällt dieser für den Temperaturgang stark ins Gewicht.

werden kann, wie aus Fig. 5 hervorgeht, in der der relative Gang- mit der Breite bei 80° K als Einheit- für einige Linien logarithmisch wiederum als Funktion von  $T/\Theta_g$  aufgetragen ist. Bei der Alexandritlinie würde sich bei nur 2 Meßpunkten bei 80 und 300° K die  $|T$ -Beziehung recht gut bestätigen, während die dazwischen liegenden Punkte deutlich außerhalb der Fehlergrenze davon abweichen.

Tabelle 3. Halbwertbreiten.

Linie		$H$ (cm <sup>-1</sup> )		
		$T = 80^\circ \text{ K}$	$T = 180^\circ \text{ K}$	$T = 290^\circ \text{ K}$
Rubin	$R_1$	1,3 (0,7) <sup>1</sup>	3,4	9,3 (0,8) <sup>1</sup>
	$R_2$	1,2 (0,7)	3,1	8,0 (0,8)
	$B_1$	6,7 (0,1)	19,0	53,0 (0,1)
	$B_2$	8,0 (0,1)	25,0	49,0 (0,1)
Alexandrit	$R_2$	5,0 (0,7)	6,5	7,6 (0,8)
Nd <sup>+++</sup>	IIa	6,0	14,0	-
	Ia	4,7	12,9	-
	IIb	12,1	20,5	-
	Ib	11,0	18,0	-
	Ic	9,7	19,5	-

In Tabelle 3 sind als Ergänzung die absoluten Halbwertbreiten zusammengestellt. Danach zeigen die roten und blauen Rubinlinien annähernd denselben Temperaturgang, während die ersteren etwa 6mal schärfer sind als die letzteren. Bei den verschiedenen Nd-Linien ist die Temperaturzunahme der Breite annähernd gleich groß trotz verschiedener Schärfe der Linien. Ähnlich ist es auch bei der D- und E-Gruppe im Zn-Nd-Doppelnitrat [22]. Der temperaturabhängige Anteil  $\Delta H$  der Linienbreite ließe sich in den hier untersuchten Fällen also genähert als Produkt schreiben:

$$\Delta H \approx a(\lambda^{-1}) \cdot b(T), \quad (4)$$

wobei  $a(\lambda^{-1})$  eine Funktion der beteiligten Terme und  $b(T)$  eine Funktion der Temperatur ist.  $a(\lambda^{-1})$  würde dabei ein Maß für die Größe der Koppelung zwischen Elektronenterm und Gitter und  $b(T)$  die von diesem abhängigen Störungsgrößen bedeuten.

Beim Vergleich überrascht ferner in Tabelle 3 die Schärfe der Rubinlinien gegenüber denen des Neodym, da das Chrom im Gegensatz zu diesem keine abgeschlossene Elektronenschale zum Schutz der Leuchtelektronen besitzt. Es liegen hier anscheinend ähnliche Verhältnisse vor, wie beim  $\text{MnO}_4^-$ -Ion, wo nach TELTOW [23] die O-Ionen für eine genügend starke Abschirmung sorgen. Diese Annahme wird auch dadurch gestützt, daß das  $\text{Cr}^{+++}$  nur dann fluoresziert, wenn das  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

<sup>1</sup> Eingeklammerte Werte bedeuten berechnete untere Schranken.

isomorph in ein Gitter eingebaut ist [8]; im anderen Fall sind auch die Linien erheblich unschärfer. Gut fügen sich hier eigene unveröffentlichte Messungen ein über die Häufigkeit der reinen Elektronensprünge und der Übergänge, bei denen Kristallschwingungen angeregt werden. Danach wirkt beim Rubin nur jeder dritte Elektronensprung auf das Gitter zurück, während beim Neodym nach [22] diese Häufigkeit rund 20mal größer ist.

Extrapoliert man den Temperaturgang der roten Rubinlinien nach Fig. 5 für  $T < 80^\circ \text{ K}$ , so ergibt sich in Verbindung mit Tabelle 3 eine Restbreite von etwa  $0,6 \text{ cm}^{-1}$ , während man beim Alexandrit etwa

$4 \text{ cm}^{-1}$  erhält. Der Unterschied ist vielleicht zum Teil durch eine größere räumliche Schwankung der Chromlagen im Alexandritgitter zu erklären.

Wie schon früher [4] bei dem roten Rubindublett und jetzt noch an weiteren Linien nachgeprüft wurde, tritt durch Drucke bis zu 1000 Atm. keine meßbare Verbreiterung ein, wie es auch plausibel erscheint.

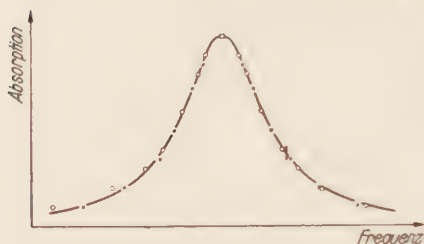


Fig. 6. Linienform der roten Rubinlinie  $R_1$  bei  $80^\circ \text{ K}$  (Kreise) und  $290^\circ \text{ K}$  (Kreuze); ausgezogene Kurve die theoretische Dispersionsverteilung. (Wegen Überlappung mit der benachbarten Linie  $R_2$  wurden die Werte bei  $290^\circ \text{ K}$  am violetten Linienflügel ab dem senkrechten Strich aus der Summationskurve gewonnen.)

Die Linienform ergab sich innerhalb der Meßgenauigkeit bei den meisten der untersuchten Linien<sup>1</sup> als Dispersionsverteilung (Fig. 6) übereinstimmend mit [22]. Da sich die Verschiebungen zum Teil größer ergaben als die Verbreiterungen und sich die Linienform nicht ändert, kommen erstere nicht durch eine Verlagerung des Maximums innerhalb der Linie zustande.

### 5. Diskussion.

Rührt die Linienbreite  $H$  entsprechend den bisherigen Vorstellungen hauptsächlich von den durch die Wärmeschwingungen bedingten Feldschwankungen her, so müßte genähert gelten:

$$H \approx c \sqrt{u_T}. \quad (5)$$

$c$  bedeutet dabei eine Konstante, die vom Kristallgitter und der Wechselwirkung zwischen diesem und den Termen abhängt;  $u_T$  ist die thermische Energie der Gitterbausteine<sup>2</sup>. Denn die Schwingungsamplituden, die

<sup>1</sup> Bei einzelnen Linien des Nd waren zumal bei höheren Temperaturen wegen Überlappung der Linienflügel keine befriedigende Feststellung der Form möglich.

<sup>2</sup> In Gl. (5) wird also die Restbreite vernachlässigt; sie würde die folgenden Diskrepanzen noch verschärfen.



Feldschwankungen und die Verschiebungen der Termkomponenten dürfen hier wohl näherungsweise einander proportional angenommen werden, da die Amplituden bei den hier verwendeten verhältnismäßig niedrigen Temperaturen (diese lagen unterhalb der charakteristischen Temperatur) höchstens einige Prozent der Gitterabstände betragen können. Ferner ist die mittlere Amplitude proportional der Wurzel aus der thermischen Energie  $u_T$ . Berechnet man diese für einen DEBYE'schen Körper, so erhält man für  $H$  einen Temperaturgang, wie er in Fig. 5 zum Vergleich eingezeichnet ist, woraus die starke Abweichung zwischen Beobachtung und Rechnung zu ersehen ist, die ein mit der Temperatur stark ansteigendes zusätzliches Glied erfordert. Nun ist die zugrunde gelegte DEBYE'sche Verteilungsfunktion der Frequenzen bekanntlich eine zum Teil recht ungenügende Näherung, da mehrere Maxima und Minima auftreten können. Wegen des von der Nullpunktschwingung herrührenden Glieds wächst  $u_T$  aber nie stärker als mit  $\sqrt{T}$ , so daß sich die Diskrepanz auf diese Weise nicht beseitigen läßt.

Die Konstante  $c$  in Gl. (5) läßt sich für einen kubischen Ionenkristall (Alkalihalogenid) leicht angeben: Es bedeute  $\Delta E$  die Feldschwankung, hervorgerufen durch die Amplitude  $\Delta r$  und  $r$  die Gitterkonstante. Für die bei einer Verrückung  $\Delta r$  des Ions auftretende Kraft gilt:

$$e \Delta E = -\Delta r \frac{2,32 e^2}{r^3} = \Delta r \frac{18 r}{\chi} \dagger. \quad (6a)$$

Ferner ist noch:

$$\frac{(\Delta r)^2}{2} \frac{2,32 e^2}{r^3} = \frac{u_T}{2} \quad (6b)$$

(Potentielle = halbe Gesamtenergie), so daß man durch Einsetzen erhält:

$$H \approx 2 \cdot 0,254 \frac{d(\lambda^{-1})}{dp} \frac{e}{r^3} \sqrt{u_T}. \quad (7)$$

Es ist dabei angenommen worden, daß der untere Term gegenüber dem oberen nur unwesentlich beeinflußt wird. Diese Voraussetzung braucht jedoch nicht streng erfüllt zu sein, da beide Terme sich nur durch die Konfiguration von Elektronen gleicher Hauptquantenzahlen unterscheiden, so daß obige Formel nur untere Werte gibt, die für die Chromlinien in Tabelle 3 in Klammern beigelegt sind. Die Übereinstimmung ist bei den roten Rubinlinien bei 80° K gut, während bei den blauen große Unterschiede auftreten. Wegen der sicher zum Teil nur grob erfüllten Voraussetzungen von Gl. (7) wird man auf eine Übereinstimmung nicht allzu großes Gewicht legen; aber man sollte erwarten, daß unabhängig von speziellen Annahmen die Abweichung zwischen Rechnung und Beobachtung, mit anderen Worten das Verhältnis  $H/c$  für alle

† Vgl. etwa G. Joos, Lehrbuch der theoretischen Physik, 5. Aufl., S. 501

Linien eines Kristalls annähernd gleich ist, was beim Rubin aber in keiner Weise der Fall ist. Um unter der Voraussetzung von Gl. (5) das Verhalten der Rubinlinien erklären zu können, müßte man annehmen, daß die blaue Gruppe von einem anderen Grundzustand ausgeht als die rote, und daß bei der ersteren dieser und der obere Zustand etwa 15mal stärker gestört werden müßten. Mit Rücksicht auf das im Anschluß von Gl. (7) Gesagte erscheint dieser Ausweg physikalisch wenig befriedigend, zumal andererseits nach der gemessenen sehr kleinen Druckverschiebung der untere und obere Zustand bei den blauen Linien praktisch gleich stark beeinflußt werden müssen.

Diese Schwierigkeiten im Verein mit dem Temperaturgang der Verbreiterung legen es nahe anzunehmen, daß dieselbe nicht nur durch temperaturbedingten Feldschwankungen bedingt wird, sondern daß noch ein zusätzlicher wichtiger Einfluß besteht<sup>1</sup>, der stark von den Termen abhängt, der mit einer höheren Potenz der Temperatur zunimmt (nach den Beobachtungsdaten mindestens mit  $T^2$  und deshalb — wenigstens in dem oberen Bereich der hier benutzten Temperaturen — hauptsächlich die Zunahme der Linienbreite bewirkt. Dieselbe ist in Fig. 3b noch einmal für einige Linien zusammengestellt. Ein Vergleich mit der danebenstehenden Fig. 3a zeigt, daß die Zunahme der Linienbreite und die schwingungsabhängige Temperaturverschiebung einander in Größe und Verlauf sehr ähnlich sind. Beide Effekte wurden demnach in annähernd gleicher Weise von der Koppelung zwischen Gitter und Leuchtatom abhängen. Gut scheint sich hier auch die Beobachtung einzufügen, daß die Linien des Europiums mit steigender Temperatur ausschließlich nach kürzeren Wellenlängen verschoben werden [20], was auf einen überwiegenden Kompressionseinfluß hindeutet. Und andererseits ist hier die thermische Zunahme der Linienbreite absolut betrachtet sehr gering, so daß nach der obigen Parallelität auch wirklich nur eine sehr kleine Schwingungsverschiebung zu erwarten wäre.

Aus der auch bei tieferen Temperaturen — weit unterhalb der charakteristischen Temperatur, wenn also die schnelleren, optischen Schwingungen fast vollständig eingefroren sind — beträchtlichen Temperaturabhängigkeit der obigen Effekte darf vielleicht entnommen werden, daß für dieselben die kleineren Frequenzen, also die akustischen Gitterschwingungen maßgebend sind.

Die verwendeten Aufnahmen wurden in den Jahren 1939 und 1940 im II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen, zum Teil während Feldurlaubs gemacht. Ich habe zu danken Herrn Prof. G. JOOS für die Förderung der experimentellen Arbeiten, Herrn Prof. E. REGENER für die Möglichkeit der späteren Auswertung, Herrn Prof. K. H. HELL-WEGE für wertvolle Diskussionen.

<sup>1</sup> Er ist beim  $\text{Cr}^{+++}$  (Rubin) wesentlich größer als beim  $\text{Nd}^{+++}$  (vgl. Fig. 3).

## Literatur.

- [1] HELLWEGE, K. H.: Ann. Phys. (5) **40**, 529 (1941). — [2] JOOS, G. u. A. SAUER-GOTT: Physik i. regelm. Ber. **10**, 27 (1942). — [3] HELLWEGE, K. H.: Naturwiss. **34**, 225 (1947). — [4] PAETZOLD, H. K.: Ann. Phys. (5) **37**, 470 (1940). — [5] GIBSON, K. S.: Phys. Rev. **8**, 38 (1916). — [6] EWALD, H.: Ann. Phys. (5) **34**, 204 (1939). — [7] DEUTSCHBEIN, O.: Ann. Phys. (5), **20**, 828 (1934). — [8] DEUTSCHBEIN, O.: Ann. Phys. (5) **14**, 712 (1932). — [9] SAUER, H.: Ann. Phys. (4) **87**, 197 (1928). — [10] HELLWEGE, A. M. u. K. H.: Z. Physik **127**, 334 (1950). — [11] D'ANS, J., u. E. LAX: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, S. 749 u. 756. — [12] EINSTEIN: Ann. Phys. (4) **34**, 170 (1911). — [13] BLACKMAN: Proc. roy. Soc., Lond. **18**, 58 (1942). — [14] HELLWEGE, K. H.: Z. Physik **113**, 192 (1939). — [15] HELLWEGE, A. M.: Ann. Phys. (5) **37**, 226 (1940). — [16] KOENIGSBERGER u. KILCHING: Ann. Phys. (4) **28**, 890 (1910). — [17] ADENSTEDT, H.: Ann. Phys. (5) **26**, 69 (1936). — [18] BECQUEREL, H.: Phys. Z. **8**, 42 (1911). — [19] HERZFELD, K. F.: Phys. Z. **22**, 544 (1921). — [20] JOOS, G., u. K. H. HELLWEGE: Ann. Phys. (5) **39**, 25 (1941). — [21] DEUTSCHBEIN, O., G. JOOS u. J. TELTOW: Naturwiss. **30**, 228 (1942). — [22] MEYER, D.: Ann. Phys. (6) **2**, 330 (1948). — [23] TELTOW, J.: Z. phys. Chem. **43**, 198 (1939).

Weissenau, Forschungsstelle für Physik der Stratosphäre, März 1950.

## Ein Beitrag zur Temperaturbestimmung im wandstabilisierten Quecksilberhochdruckbogen.

Von

O. KOCH und H. DUNSTÄDTER, Darmstadt.

Mit 4 Figuren im Text.

(Eingegangen am 24. November 1950.)

In der vorliegenden Untersuchung wird die Achsentemperatur im wandstabilisierten Quecksilberhochdruckbogen in Abhängigkeit von Druck und Stromstärke aus der Elektronenstoßverbreiterung starkeffekttempfindlicher Spektrallinien bestimmt. Es wird gezeigt, daß bei gleicher zugeführter Leistung der Wechselstrombetrieb gegenüber Gleichstrombetrieb zu höheren Achsentemperaturen führt. — Ein direkter Vergleich der Ergebnisse für den Gleichstrombogen mit Messungen der Gastemperatur, die sich auf eine Dichtebestimmung mittels Röntgenstrahlabsorption und Anwendung der Gasgesetze bei bekanntem Druck stützen, ist auch bei genau gleichen Versuchsbedingungen nicht möglich, weil die in die UNSÖLDsche Formel der Elektronenstoßverbreiterung eingehende Starkeffekt-konstante des untersuchten 3D-Terms aus der des 4D-Terms extrapoliert werden muß. Prinzipielle Bedenken gegen die Berechnung der Starkeffektkonstanten werden noch durch die Beobachtung unterstützt, daß ganz im Gegensatz zur Messung der Starkeffektkonstanten an den 4D-Termen der 3D-Term im Singulett-system stärker verbreitert wird als im Triplettssystem. — Der naheliegende Versuch, nunmehr an Stelle des 3D-Terms den 4D-Term als Ausgangsterm zu benutzen, scheitert daran, daß die unerwartet starke Verbreiterung dieses Terms eine weitere merkliche Verbreiterungsursache vermuten läßt.

### Einleitung und Problemstellung.

Im Zusammenhang mit der Begründung und Weiterentwicklung der thermischen Lichtbogen-theorie sind mehrere Methoden zur Messung von Bogentemperaturen bekanntgeworden. Unter anderem ist die Bogentemperatur schon spektroskopisch aus der Intensitätsverteilung im Linien- oder Bandenspektrum [1] bis [5], aus dem Intensitäts-verhältnis der Linien in und außerhalb der Bogengasse in Abhängigkeit von der Anregungsspannung  $U$  und der Elektronenstoßverbreiterung der Spektrallinien bestimmt worden [6] bis [13]. Eine neuere Methode benutzt die Konturen geeigneter selbstumgekehrter Linien<sup>1</sup>. Daneben hat die direkte Messung der Gastemperatur bei bekanntem Druck mit Hilfe einer Dichtebestimmung aus der Röntgenstrahlabsorption [14], [15] für die Messung des radialen Temperaturverlaufs im wandstabilisierten Quecksilberhochdruckbogen [16] besondere Bedeutung erlangt. Je nach der zur Messung herangezogenen Energiestrom muß zunächst zwischen

<sup>1</sup> BARTELS, H.: Z. Physik **127**, 243 (1950); **128**, 546 (1950).



Gas-, Elektronen-, Anregungs- und Ionisationstemperatur unterschieden werden, denen solche Werte zugelegt werden, daß sie in einem System im thermischen Gleichgewicht die beobachtete Geschwindigkeitsverteilung im Neutralgas, der Elektronen, die Termbesetzungszahlen oder den Ionisationsgrad richtig wiedergeben würden [17]. Die Voraussetzung der Gültigkeit des BOITZMANNSchen Prinzips und des thermischen Gleichgewichts kann erst durch die nachträgliche Übereinstimmung der Ergebnisse aller Meßverfahren unter sonst gleichen Versuchsbedingungen erschlossen werden.

Bei den im vorliegenden interessierenden wandstabilisierten Quecksilberbögen [18] haben sich die Verfahren der Dichtebestimmung und der Messung von Elektronenstoßbreiten besonders zweckmäßig erwiesen. Während die Auswertung der Röntgenabsorptionsmessung bei größerer experimenteller Schwierigkeit lediglich auf die Benutzung der Zustandsgleichung für ideale Gase angewiesen ist, baut die spektroskopische Methode auf experimentell einfacheren, aber theoretisch komplizierter erfassbaren Voraussetzungen auf. Nach Untersuchungen von UNSÖLD und LINDHOLM [19], [20] gilt für die Halbwertsbreite  $[\text{cm}^{-1}]$  einer Spektrallinie bei Ionen- oder Elektronenstoßverbreiterung [13]

$$\delta = 50,3 \cdot 10^{-10} \cdot T^{\frac{1}{2}} \cdot C^{\frac{1}{2}} \left( \frac{1}{\mu_1} - \frac{1}{\mu_2} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot N^* \left( \frac{\text{erg}}{\text{grad}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{\text{sec}}{\text{cm}} \quad (1)$$

und bei gleichzeitiger Elektronen- und Ionenstoßverbreiterung im Plasma des Quecksilberhochdruckbogens

$$\delta = \delta_{\text{El}} + \delta_{\text{Ion}} = 1,97 \cdot 10^{-8} \cdot T^{\frac{1}{2}} \cdot C^{\frac{1}{2}} \cdot N^* \cdot \left( \frac{\text{sec}}{\text{cm}} \right)^{\frac{1}{2}} \text{grad}^{-\frac{1}{2}}. \quad (2)$$

In den Gleichungen bedeuten:  $T_{\text{abs}}$  Temperatur,  $C = \alpha \cdot e^2$ ,  $e$  Elementarladung  $[\text{cm} \cdot \text{g}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{sec}^{-1}]$ ,  $\alpha$  Konstante des quadratischen Starkeffektes  $[\text{cm} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{sec}]$ ,  $\mu_1$  Atomgewicht des strahlenden Atoms,  $\mu_2$  Atomgewicht des stoßenden Ions oder Elektrons,  $N^*$  Elektronen- oder Ionendichte. — Wie bereits gezeigt werden konnte  $\delta$  resultiert die Breite der Linien  $5770/5791 \text{ \AA}$  ( $2^1P_1 - 3^3D_2$ ,  $2^1P_1 - 3^1D_2$ ) aus der Elektronen- bzw. Ionenstoßverbreiterung der  $3D$ -Terme und der Eigendruckverbreiterung des  $2^1P_1$ -Terms. Die Eigendruckverbreiterung kann aus den Übergängen  $2^1P_1 - 2^1S_0$  und  $2^1P_1 - 3^1S_0$  ( $\lambda = 10140$  bzw.  $\lambda = 4916 \text{ \AA}$ ) bestimmt und für die Rechnung in Abzug gebracht werden. Dagegen wird die zur Berechnung der Elektronendichte erforderliche Starkeffektkonstante der  $3D$ -Terme noch aus der der  $4D$ -Terme [21] unter Zugrundelegung der wahren Quantenzahlen mit der UNSÖLD-Formel extrapoliert [22], [8], obwohl der Gültigkeitsbereich der Formel bei hohen Ordnungszahlen bereits überschritten erscheint [23]. — Da die Temperatur nach Gl. (1) nur mit der sechsten Wurzel in die Berechnung

der Elektronendichte eingeht, genügt zunächst ein roher Näherungswert, der sich später schrittweise verbessern läßt. Unter Voraussetzung thermischen Gleichgewichts ist dann die Temperatur aus der Elektronendichte über die SAHA-Gleichung leicht zu berechnen. Für den Ionisationsgrad  $x$  des Bogengases gilt

$$\frac{px^2}{1-x^2} = \frac{\sigma_i \sigma_e}{\sigma_0} \cdot \frac{kT (2\pi kT m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot e^{-\frac{eU_i}{kT}} \quad (3)$$

Darin ist:  $p$  der Druck,  $k$  die BOLTZMANNsche Konstante,  $U_i$  die wirksame Ionisierungsspannung;  $\sigma_0, \sigma_i, \sigma_e$  sind die Zustandssummen der neutralen Atome, Ionen und Elektronen mit  $\frac{\sigma_i \sigma_e}{\sigma_0} = 4$ . Bei den in Hochdruckentladungen vorkommenden Temperaturen ( $x^2 \ll 1$ ) vereinfacht sich die Formel für den Ionisationsgrad zu

$$x^2 = 4 \cdot 4,73 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{p} \left( \frac{kT}{e} \right)^{\frac{5}{2}} \cdot e^{-\frac{eU_i}{kT}} \text{ Atm.} \left( \frac{\text{Coul}}{\text{Ws}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

und

$$N^* p^{-\frac{1}{2}} = 8,44 \cdot 10^{18} T^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{eU_i}{2kT}} (\text{cm}^{-3} \text{ Atm.}^{-\frac{1}{2}} \text{ grad}^{-1}) \quad (5)$$

mit  $N^* = N \cdot x$  ( $N$  Anzahl der Atome Volumen und  $p$  Druck). Der Zusammenhang von Elektronendichte, Druck und Temperatur ist in

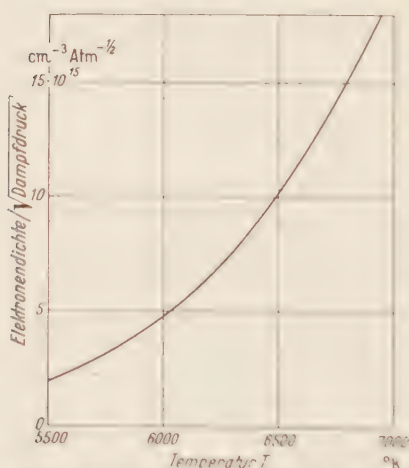


Fig. 1. Zusammenhang von Elektronendichte, Gasdruck und Temperatur im Quecksilberhochdruckentladung bei einer wirksamen Ionisierungsspannung  $U_i = 10,0$  V [nach Gl. (5)].

Fig. 1 für eine wirksame Ionisierungsspannung  $U_i = 10,0$  V, die sich aus neueren Untersuchungen [24] ergibt, dargestellt, während er für  $U_i = 9,7$  V bereits vorliegt [18].

Die bisherigen Versuche zur Elektronenstoßverbreiterung im Quecksilberhochdruckbogen wurden in Entladungsrohren mit konstanter Gasmenge angestellt. Dabei mußte der Nachteil einer unsicheren Druckbestimmung und ein Druckanstieg mit wachsender Leistungszufuhr in Kauf genommen werden. Im folgenden soll die Achsentemperatur einer wandstabilisierten Quecksilberentladung bei konstantem Druck von 0,8 bzw. 1,6 at\* und 12 mm Rohrdurchmesser aus der Elektronenstoß-

verbreiterung ermittelt und mit dem bereits vorliegenden Ergebnis einer Bestimmung an demselben Brenner nach dem Absorptionsverfahren [16] verglichen werden. Der Brenner, dessen Konstruktion und Anordnung

bereits beschrieben ist, wird mit Gleichstrom betrieben und nur in einem Fall werden die Änderungen bei Anlegen von Wechselspannung untersucht.

### *Versuchsanordnung zur Messung der Linienbreiten.*

Um die Form der durch Elektronenstoß und Eigendruck verbreiterten Linien  $5770 \text{ \AA}$  ( $2^1P_1 - 3^3D_2$ ),  $5791 \text{ \AA}$  ( $2^1P_1 - 3^1D_2$ ) aufzulösen, wird wegen der hohen erzielbaren Dispersion wie früher [7] ein Konkavgitter, diesmal 3 m-ROWLAND-Gitter in zweiter Ordnung und EAGLEScher Aufstellung bei einer Dispersion von 2,63 bis  $2,72 \text{ \AA/mm}$ , verwandt. Der Anteil der Eigendruckverbreiterung wird jetzt aus der Linie  $4916 \text{ \AA}$  ( $2^1P_1 - 3^1S_0$ ) an Stelle der infraroten  $10140 \text{ \AA}$  ( $2^1P_1 - 2^1S_0$ ) ebenfalls aus Gitteraufnahmen entnommen. Eine Untersuchung der Linie  $4347$  und  $4339 \text{ \AA}$ , die  $2^1P_1 - 4^1D_2$  und  $2^1P_1 - 4^3D_2$  Übergängen zuzuordnen sind, war in dieser Anordnung wegen Störung durch ROWLAND-Geister der intensiven Linie  $4358 \text{ \AA}$  ( $2^3P_1 - 2^3S_1$ ) nicht möglich und mußte an einem Dreiprismen-STEINHEIL-Glasspektrographen GH mit  $0,65 \text{ m}$  Kollimator- und  $1,6 \text{ m}$  Kamerabrennweite und der örtlichen Dispersion  $4,72 \text{ \AA/mm}$  verlegt werden<sup>1</sup>. — Die Achse des Lichtbogens war bei den Gitteraufnahmen scharf auf den Spalt des Spektrographen abgebildet, wobei auf gut parallele Justierung geachtet wurde. Zur Erzeugung definierter Schwärzungsstufen stand eine Rasterblende nach HANSEN [25] in der von P. SCHULZ benutzten Aufteilung, die bereits geäußerte Bedenken [26] berücksichtigt, im Strahlengang am Ort der zweiten Brennnlinie vor dem Spalt. Jedenfalls zeigte eine  $180^\circ$ -Drehung der rein mechanisch aus Messingblech hergestellten Blende sowie die mehrmalige vollkommene Neujustierung keine Veränderung der Versuchsergebnisse. Ohne Raster war die Lichtintensität längs der ganzen Spektrallinie nach Ausweis photometrisch ausgewerteter Platten konstant, weil der Astigmatismus des Gitters von selbst kleine örtliche Schwankungen der Spaltbeleuchtung (Ungleichmäßigkeiten in der Durchlässigkeit der Quarzwand) ausgleicht. — Beim Glasspektrographen wurde der Astigmatismus künstlich durch Zwischenschalten einer passenden Zylinderlinse am Kondensor erzeugt und die Schwärzungsstufen durch einen rotierenden Sektor am Spalt festgelegt. Der bei der Verwendung des rotierenden Sektors zu berücksichtigende SCHWARZSCHILD-Exponent der Photoplatte kann durch den gleichzeitig auftretenden Intermittenzeffekt als einigermaßen ausgeglichen gelten [27]. Die Auswertung der Aufnahmen (Agfa „Spektral rot hart“ und „blau rapid“) erfolgte an einem ZEISSschen Registrierphotometer und wurde dadurch erleichtert, daß sich von den Stufen der Raster- bzw. Sektorblende je zwei aufeinanderfolgende wie 1:2 verhielten. Damit waren zusätzliche Kontrollmöglichkeiten gegeben. Die gemessenen Halbwertsbreiten sind stets

<sup>1</sup> Spaltbreite in beiden Fällen  $0,01 \text{ mm}$ .

sehr groß gegenüber der „Apparatebreite“, so daß sich eine besondere Korrektur erübrigt [28], [29], [30].

### Ergebnisse.

Die Halbwertsbreiten der Linien 5770, 5791, 4916, 4347, 4339 Å sind in den Fig. 2 und 3 als Funktion der Stromstärke  $I$  bei Drucken von 0,8 und 1,6 at\* aufgetragen. Man erkennt, daß als wesentliche Ursache der Verbreiterung der Linien 4916 Å nur der Eigendruck in Frage kommt. Lediglich ein schwacher Anstieg mit wachsender Stromstärke läßt auch auf Beeinflussung durch Stoß geladener Teilchen

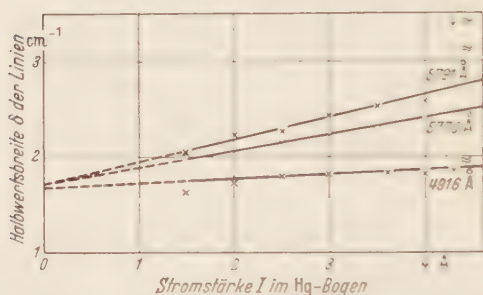


Fig. 2. Gang der Halbwertsbreiten der Linien 5770/91, 4916 Å mit der Stromstärke im Quecksilberbogen bei einem Druck von 0,8 at und 12 mm Rohrdurchmesser.

schließen. — Wie die Diagramme weiter zeigen, sind die Linien 5770 und 5791 Å und damit die Terme  $3^3D_2$  und  $3^1D_2$  verschieden stark verbreitert. Das früher veröffentlichte Zahlenmaterial [9] gibt diesen Sachverhalt bereits andeutungsweise wieder, doch konnte wegen der ungünstigeren Versuchsbedingungen (höherer Druck, geringere Disper-

sion) dieser nicht ausdrücklich festgestellte Unterschied damals noch durchaus innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Theoretisch konnte er erwartet werden, da der Ausgangsterm  $3^1D_2$  der Singulettlinie 5791 Å von dem nahe benachbarten Term  $3^1P_1$  gestört werden kann, und ganz allgemein die Starkeffektkonstante mit abnehmender Energiedifferenz zum Störterm anwächst. Außerdem ist die ungleiche Verschiebung der Linien 5770/91 Å in der Hochdruckentladung bereits experimentell festgestellt [31]. Die stärkere Verbreiterung und Verschiebung des  $3D$ -Terms im Singulettssystem steht allerdings im Gegensatz zur Messung der Starkeffektkonstanten an den  $4D$ -Termen, die im Triplett-system eine größere Aufspaltung erwarten lassen wenn man die Starkeffektkonstanten der  $3D$ -Terme aus ihrem vermuteten Gang mit der Hauptquantenzahl errechnet. Extrapoliert man in den Diagrammen linear auf die Stromstärke  $I = 0$ , so wird der vom Elektronenstoß herührende Anteil der Verbreiterung praktisch Null. In Fig. 2 sind weiter bei einem Druck von 0,8 at und 4,3 Amp. Stromstärke die Linienbreiten für Wechselstrombetrieb eingezeichnet. Die Breite der Linie 4916 Å schließt sich ohne weiteres an die für Gleichstrom gemessenen Werte an (Eigendruckverbreiterung). Die Linien 5770 und 5791 Å sind stärker verbreitert und lassen damit auf eine gegenüber dem Gleichstrombetrieb



gleicher Leistung wesentlich erhöhte Achsentemperatur schließen, die eventuell auf die höheren Momentanwerte der Stromstärke zurückgeführt werden kann.

Obwohl mit diesen Ergebnissen grundsätzlich bereits eine Temperaturbestimmung möglich ist, wurde vergleichsweise noch die Breite der Linien 4347 und 4339 Å bestimmt. Es bestand dabei die Absicht, die Zulässigkeit einer Extrapolation der an den 4D-Termen gemessenen Starkeffektkonstanten auf die 3D-Terme nach der UNSÖLD-Formel zu überprüfen, da sie durch die im Singulett- und Triplettssystem festgestellte Elektronenstoßverbreiterung der 3D-Terme stark in Frage gestellt wird. Die Verbreiterung durch Elektronenstoß ist diesmal für beide Linien die gleiche und nimmt auch im Gegensatz zu der der Linien 5770/91 Å, wenn sie linear auf die Stromstärke  $I = 0$  extrapoliert wird, einen von Null verschiedenen Wert an, der wohl nicht allein auf Meßungenauigkeiten zurückgeführt werden kann. Man gewinnt den Eindruck, daß ein zusätzlicher Verbreiterungseffekt vorliegt, der seine Deutung in der einerseits geringen Differenz zwischen der Anregungsspannung des 4D-Terms (9,4 V) und der Ionisierungsspannung und der andererseits höheren mittleren kinetischen Energie des Plasmas finden könnte. Wie sich aus Aufnahmen des Gesamtspektrums für den untersuchten Bogen ergibt, die die Linie 3906 Å ( $2^1P_1 - 5^1D_2$ ) noch zeigen, liegt die wirksame Ionisierungsspannung in Übereinstimmung mit neueren Untersuchungen [24] bei etwa 10,0 V.

Unter der Voraussetzung einer Starkeffektkonstanten  $C_{3D} = 4,1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^4 \text{ sec}^{-1}$  für die 3D-Terme ist in Tabelle 1 die Bogen-temperatur als Funktion der Stromstärke berechnet worden, wobei ein gemittelter Wert aus der Verbreiterung der Linien 5770/91 Å benutzt wurde. Besondere Beachtung verdient die Tatsache, daß die Temperatur eines Wechselstrombogens ( $\approx$ ) um mehrere hundert Grad höher liegt als die eines Gleichstrombogens ( $-$ ) gleicher Leistung. Deshalb ist bei dem Vergleich der zunächst nur für Gleichstrom aufgestellten

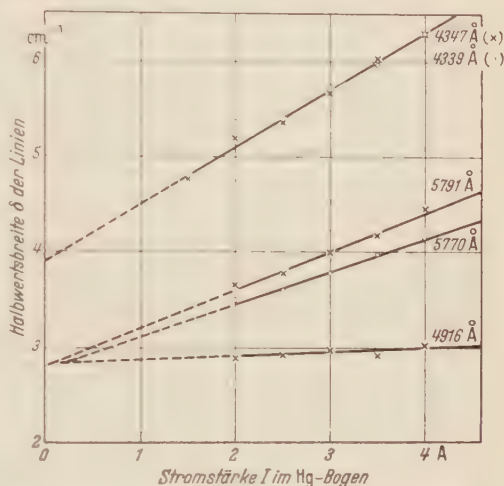


Fig. 3. Gang der Halbwertsbreite der Linien 5770/91, 4347/39, 4916 Å mit der Stromstärke im Quecksilberbogen bei einem Druck von 1,6 at und 12 mm Rohrdurchmesser.

Unter der Voraussetzung einer Starkeffektkonstanten  $C_{3D} = 4,1 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^4 \text{ sec}^{-1}$  für die 3D-Terme ist in Tabelle 1 die Bogen-temperatur als Funktion der Stromstärke berechnet worden, wobei ein gemittelter Wert aus der Verbreiterung der Linien 5770/91 Å benutzt wurde. Besondere Beachtung verdient die Tatsache, daß die Temperatur eines Wechselstrombogens ( $\approx$ ) um mehrere hundert Grad höher liegt als die eines Gleichstrombogens ( $-$ ) gleicher Leistung. Deshalb ist bei dem Vergleich der zunächst nur für Gleichstrom aufgestellten

Tabelle 1.

Druck [at]	Stromstärke [A]	$\delta_{5770}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\delta_{5791}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\delta_{\text{mittel}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Elektronen- dichte $N^* \cdot 10^{-16}$	Ionisations- temperatur [°K]	Gasttemperatur nach [16] [°K]
0,8	= 1,5	0,24	0,32	0,28	0,28	5770	5640 ± 300
	= 2,0	0,3	0,42	0,36	0,36	5910	
	= 2,5	0,37	0,51	0,44	0,44	6030	
	= 3,0	0,43	0,61	0,52	0,52	6130	
	= 3,5	0,49	0,70	0,60	0,60	6220	
	= 4,0	0,56	0,80	0,68	0,68	6300	
0,8	≈ 4,3	1,24	1,52	1,38	1,38	6815	
1,6	= 1,5	0,38	0,53	0,45	0,45	5840	5340 ± 300
	= 2,0	0,54	0,70	0,62	0,62	6020	
	= 2,5	0,69	0,89	0,79	0,79	6170	
	= 3,0	0,85	1,07	0,96	0,96	6300	
	= 3,5	1,00	1,25	1,13	1,13	6410	
	= 4,0	1,16	1,42	1,29	1,29	6490	

ELENBAAS-HELLERSchen Theorie [32 bis 35] mit Messungen am Wechselstrombogen Vorsicht geboten. In der letzten Spalte sind einige Temperaturwerte eingetragen, wie sie sich aus einer direkten Messung der Bogentemperatur bei Gleichstrombetrieb mit dem Röntgen-

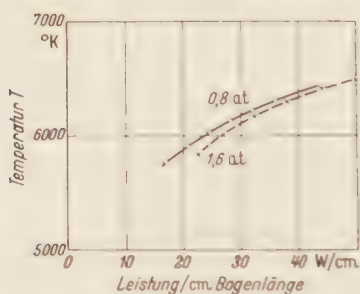


Fig. 4 Zusammenhang von Achsentemperatur und Leistung bei zwei verschiedenen Drucken (0,8 und 1,6 at).

verfahren unter genau gleichen Versuchsbedingungen vor kurzem ergaben [16]. Bei Berücksichtigung der Fehlergrenzen des Dichtemeßverfahrens legt der Vergleich annäherndes thermisches Gleichgewicht nahe. Ein strenger Beweis verlangt noch die experimentelle Bestimmung der Stark-effektkonstanten und die nähere Prüfung der bereits mehrmals verbesserten SAHA-Gleichung und insbesondere der UNSÖLD-Formel für die Elektronenstoßverbreiterung. Über den Gang der

Elektronenstoßverbreiterung mit höheren Quantenzahlen bei bekannten Stark-effektkonstanten wäre deshalb mehr experimentelles Material wünschenswert.

Um zu zeigen, wie das eigenartige Ergebnis, daß die Temperatur bei konstanter Stromstärke mit dem Druck wächst, durch die gleichfalls zunehmende Leistungsaufnahme bedingt ist, ist in Fig. 4 die Temperatur über der Leistung aufgetragen. Der Druck ist Parameter. Man erkennt, daß, wie es die Theorie des Quecksilberhochdruckbogens verlangt [34], [35], die Temperatur bei konstanter Leistung und zunehmendem Druck fällt.

## Literatur.

- [1] ORNSTEIN, L. S.: Z. Physik **32**, 517 (1931). — [2] ORNSTEIN, L. S., u. H. BRINKMANN: Proc. Acad. Amsterdam **34**, 33, 498 (1931). — Physica, Haag **1**, 797 (1934). — [3] ORNSTEIN, L. S., u. W. R. VAN WIJK: Proc. Acad. Amsterdam **33**, 44 (1930). — [4] ORNSTEIN, L. S., H. BRINKMANN u. A. BANNER: Z. Physik **77**, 72 (1932). — [5] KRUIT, A. M.: Physica, Haag **10**, 493 (1943). — [6] ELENBAAS, W.: Physica, Haag **9**, 53 (1942). — [7] ROMPE, R., u. P. SCHULZ: Z. Physik **108**, 654 (1938). — [8] ROMPE, R., u. P. SCHULZ: Z. Physik **110**, 223 (1938). — [9] SCHULZ, P.: Z. Physik **114**, 435 (1939). — [10] SCHULZ, P.: Z. Physik **119**, 167 (1942). — [11] ROMPE, R., u. P. SCHULZ: Z. Physik **118**, 269 (1941). — [12] SCHULZ, P., u. W. WEIZEL: Z. Physik **122**, 697 (1944). — [13] SCHULZ, P.: Ann. Phys. **3**, 280 (1948). — [14] ENGEL, M., u. M. STEENBECK: Naturwiss. **19**, 212 (1931). — Siemens-Veröff. **10**, 2, 155 (1931). — [15] KENTY, C., u. W. J. KARASH: Physic. Rev. **2**, 60 (1941). — [16] KOCH, O.: Z. Physik **126**, 507 (1949). — [17] ROMPE, R., u. M. STEENBECK: Ergeb. exakt. Naturw. **18**, 361 (1938). — [18] WEIZEL, W.: Z. techn. Phys. **24**, 90 (1943). — [19] UNSÖLD, A.: Z. Astrophys. **12**, 56 (1936). — [20] LINDHOLM, E.: Ark. Math., Astronom. Fysik A **32**, Nr 17 (1945). — [21] WENDT, G., u. R. A. WETZEL: Ann. Phys. **50**, 429 (1916). — [22] BECKER, R.: Z. Physik **9**, 332 (1922). — UNSÖLD, A.: Ann. Phys. **82**, 355 (1927). — [23] GEBAUER, R., u. H. STEUL: Z. Physik **126**, 465 (1949). — [24] BORCHERT, R.: Ann. Phys. **7**, 321 (1950). — [25] HANSEN, G.: Z. Physik **29**, 356 (1924). — [26] CITTERT, P. H. VAN: Z. Physik **73**, 249 (1931). — [27] UNSÖLD, A.: Physik der Sternatmosphären, S. 220. 1938. — [28] BURGER, H. C., u. P. H. VAN CITTERT: Z. Physik **79**, 722 (1932); **81**, 428 (1933). — [29] CITTERT, P. H. VAN: Z. Physik **65**, 547 (1930); **69**, 298 (1931). — [30] KLÜBER, H. v.: Z. Physik **44**, 481 (1927). — [31] SCHULZ, P.: Phys. Z. **39**, 899 (1938). — [32] ELENBAAS, W.: Physica, Haag **2**, 169 (1935). — [33] HELLER, G.: Physics **6**, 389 (1935). — [34] WEIZEL, W., u. G. SCHMITZ: Phys. Z. **44**, 383 (1943). — [35] KOCH, O.: Z. Physik **127**, 455 (1950).

Darmstadt, Physikalisches Institut, Technische Hochschule.

## Untersuchungen des äußeren Photoeffektes am Kupferoxydul und am Kupferoxyd.

Von

LUISE MEYER-SCHÜTZMEISTER, Göttingen.

Mit 9 Figuren im Text.

(Eingegangen am 27. November 1950.)

In einer kugelsymmetrischen Photozelle wurden mit Hilfe von auswechselbaren Kathoden Stromspannungskurven des äußeren Photoeffektes von Halbleiterkathoden und Metallkathoden miteinander verglichen. Es zeigte sich, daß im Gegensatz zu Metallkathoden, die eine vom Material unabhängige Bremsspannung haben, wenn stets die gleiche Photonenenergie und die gleiche Anode benutzt wird, die Halbleiterkathoden eine vom Material abhängige Bremsspannung haben. Allerdings konnte insbesondere für das  $\text{Cu}_2\text{O}$  kein konstanter Wert der Bremsspannung angegeben werden, der für das Material charakteristisch gewesen wäre. Zum Beispiel ergab beim  $\text{Cu}_2\text{O}$  eine leichte Erwärmung der Schichten, neben der Veränderung der Austrittsarbeit auch eine Veränderung der Bremsspannung. Die Bremsspannungsverschiebung der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kathode gegenüber einer Metallkathode betrug 0,05 bis 0,19 V. Für die  $\text{CuO}$ -Kathode wurden dagegen Verschiebungen von etwa  $0,55 \pm 0,05$  V gefunden. Stets waren die Verschiebungen des  $\text{Cu}_2\text{O}$  kleiner als die des  $\text{CuO}$ . Diese Bremsspannungsverschiebungen deuten darauf hin, daß die Energieniveaus der energiereichen Elektronen, die durch den äußeren Photoeffekt abgelöst werden, im Halbleiter, im  $\text{Cu}_2\text{O}$ , etwa 0,4 V und im  $\text{CuO}$  etwa 0,55 V, tiefer liegen als im Metall, unter der Voraussetzung, daß die Elektronen keinen Energieverlust beim Durchgang durch das Material erleiden. Das  $\text{Cu}_2\text{O}$  zeigt ein weiteres charakteristisches Merkmal in seiner Stromspannungskurve, einen langsamen Abfall des Elektronenstroms in der Nähe der Bremsspannung, der beim  $\text{CuO}$  nicht gefunden wurde.

### § 1. Einleitung.

Im Gegensatz zu den Metallen sind an den Halbleitern jahrzehntelang keine photoelektrischen Messungen angestellt worden trotz mancher Hinweise, daß solche Untersuchungen unsere Kenntnisse über die Halbleiter vermehren könnten [1], [2]. Erst in neuerer Zeit, nachdem die Bedeutung der Halbleiter beträchtlich angewachsen ist, sind wieder einige wenige Arbeiten über photoelektrische Messungen an Halbleitern gemacht worden [3]. Diese Untersuchungen erfolgen wie bei den Metallen im allgemeinen mit der LENARDEschen Gegenfeldmethode [4] in einer kugelsymmetrischen Photozelle, wie sie in Fig. 1 schematisch dargestellt ist und in der vorliegenden Arbeit auch verwendet wurde. Die Kathode dieser Photozelle besteht aus dem zu untersuchenden Material, die sich leicht von außen, wie man aus Fig. 1 ersieht, durch eine andere ersetzen läßt. Es kommen deshalb die Stromspannungskurven zweier verschiedener Kathodenmaterialien bei gleicher Anode



und bei gleichbleibender Energie der auf die Kathode auftreffenden Photonen miteinander verglichen werden. In Fig. 2 ist je eine solche Stromspannungskurve, wie sie hier an einer Ag- und einer Cu-Kathode gewonnen wurde, eingetragen. Auf der Ordinate ist der Photostrom  $i$  im Verhältnis zum Sättigungsstrom  $i_0$  eingezeichnet, auf der Abszisse die zwischen Anode und Kathode angelegte Spannung  $U$ , die Werte größer als 0 hat, wenn die Kathode positiv gegen die Anode aufgeladen ist. Kurve  $A'$  zeigt die wirklichen Meßwerte der Ag-Kathode, aus denen bei stärker verzögern- den Spannungen  $U$  einerseits die Abnahme des Photostroms und andererseits die Zunahme des Rückstroms zu ersehen sind. Zur Korrektur dieses Rückstromes [5], der durch Elektronenentstand, die durch Streulicht an der Anode ausgelöst wurden, mußte seine Abhängigkeit von der Spannung  $U$  gemessen werden. Dazu wurde die Anode bestrahlt, so daß der Rückstrom allein ausschlaggebend war. Es zeigte sich, daß in dem betrachteten Spannungsbereich und in der verwendeten Anordnung dieser Rückstrom innerhalb der Fehlergrenze linear von der Spannung  $U$  abhängig war und durch die Gerade  $z$  (Fig. 2) dargestellt wird. Kurve  $A$  zeigt die vom Rückstrom befreite Stromspannungskurve der Ag-Kathode, Kurve  $B$  die der Cu-Kathode. In den weitaus meisten Fällen betrug der Rückstrom in der Nähe der Bremsspannung nur 1 bis 3% des Sättigungsstromes  $i_0$ . Bei allen hier durchgeführten Messungen zeigten alle sauberen Metallkathoden als charakteristisches Merkmal bei gleicher Anode und gleicher Photonenenergie dieselbe Bremsspannung  $V_b$  (Fig. 2). Dieses Ergebnis ist seit langem bekannt und immer wieder bestätigt worden [5], [6], [7].

MILLIKAN [6] hat als erster Stromspannungskurven am CuO gemessen und sie mit denen an Metallen verglichen. Er berichtet, daß die Bremsspannungen des CuO stets kleiner als bei den Metallen waren. Der Grund dafür blieb offen. Da die Meßergebnisse sich mit der Zeit veränderten, vermutete er, daß die kleineren Bremsspannungen durch

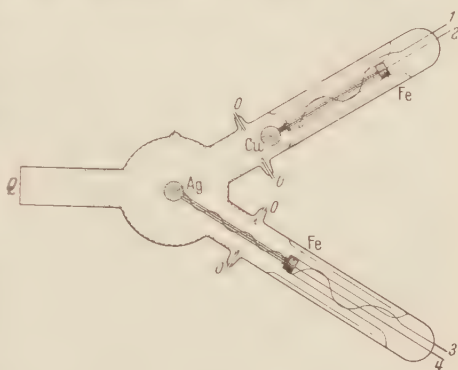


Fig. 1. Schematische Darstellung der Photozelle. Die große Kugel ist mit einem Überzug von Pt ausgekleidet. Die beiden mit einem Eisenblech Fe magnetisch verschobenen kleinen Kugeln können von den kleinen mit 0 markierten Öffnungen bedampft werden. Die Öffnungen bestehen aus elektrisch isolierten Strahlröhren, die der großen Kugel zugewandt sind. Sie sind durch zwei gewölbte Metallbleche abgeschirmt. Im Innern der kleinen Kugeln befinden sich Heizvorrichtungen. Ihre Zuleitungen sind mit den Zahlen 1 bis 4 bezeichnet. Die Zuleitungen 1 und 3 stehen in leitender Verbindung mit den Oberflächen der kleinen Kugeln.

Verunreinigungen an der Oberfläche gegeben waren. Eine vor kurzem erschienene Arbeit [3], beschäftigt sich mit dem äußeren Photoeffekt am B, Te und Ge. Auch hier werden kleinere Bremsspannungen gefunden.

In der vorliegenden Arbeit sind  $\text{Cu}_2\text{O}$ - und  $\text{CuO}$ -Kathoden untersucht worden. Insbesondere sollte die Änderung der Meßergebnisse durch verschiedene Vorbehandlungen der Halbleiterkathoden untersucht werden, um festzustellen, wie weit mit reproduzierbaren Ergebnissen zu rechnen ist.

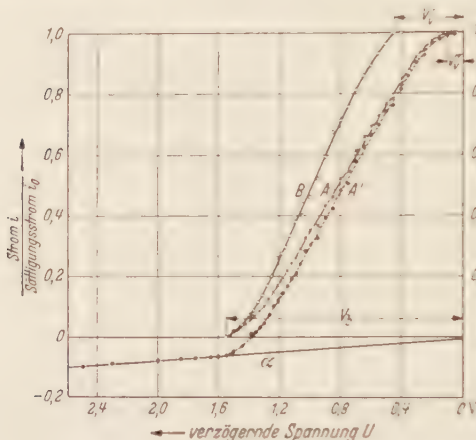


Fig. 2.

Fig. 2. Stromspannungskurven einer Ag- und einer Cu-Kathode.  $\lambda = 2144 \text{ \AA}$ . Kurve A' für Ag unkorrigiert, Kurve A für Ag korrigiert, Kurve B für Cu korrigiert.

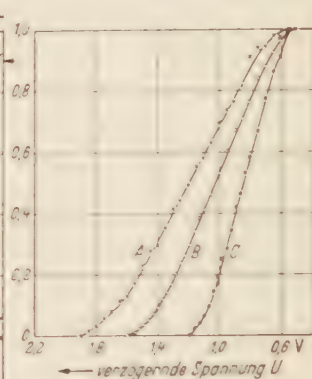


Fig. 3.

Fig. 3. Stromspannungskurven einer Kupferkathode. Die Photonenenergie betrug bei Kurve A 6,09 eV; bei Kurve B 5,75 eV; bei Kurve C 5,33 eV. Die Bremsspannungen (nach Dr. BRIDGE korrigiert) betragen: Kurve A:  $1,85 \pm 0,03 \text{ V}$ ; Kurve B:  $1,53 \pm 0,03 \text{ V}$  und Kurve C:  $1,15 \pm 0,03 \text{ V}$ .

## § 2. Versuchsanordnung und Kontrollmessungen.

Die zu den Messungen verwandte Photozelle ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Eine im Innern plattinierte Glaskugel mit dem Durchmesser von 18 cm diente als Anode. Durch das aufgeschmolzene Quarzfenster  $Q$  drang das ultraviolette Licht in die Photozelle ein und beleuchtete die Kathode, eine Ag- bzw. Cu-Hohlkugel. Beide Hohlkugeln enthielten im Innern eine Chromnickelwendel, mit der sie auf  $800^\circ \text{C}$  erhitzt werden konnten; ihre Halterungen bestanden aus dünnen Pyrexröhrchen von 0,6 cm Durchmesser, auf die Glanzgold eingebrannt war, um elektrische Aufladungen zu vermeiden. Sie waren so angebracht, daß sie die zu messenden Photoströme weitgehendst unbeeinflußt ließen.

Eine Funkenstrecke zwischen Zn, Au oder Cd-Elektroden mit darauffolgendem Doppelmonochromator lieferte das ultraviolette, monochromatische Licht. Da die Strahlungsstärke während der Messungen nicht konstant blieb, wurde ein dünnes Quarzscheibchen in den Lichtweg gebracht, das einen Teil des Lichtbündels reflektierte und auf eine Vergleichsphotozelle fallen ließ. Der Strom dieser Vergleichsphotozelle war ein relatives Maß für die Bestrahlungsstärke auf den Kathoden. Die beleuchtete Fläche betrug etwa  $0,5 \times 2 \text{ mm}^2$ . Der vom monochromatischen

Licht an der Kathode ausgelöste Elektronenstrom wurde mit einem Quadrantenelektrometer in Kompensationsschaltung abgelesen. Es konnten Ströme bis herab zu  $5 \cdot 10^{-15}$  A gemessen werden. Wegen der elektromagnetischen Störungen der Funkenstrecke mußte auf beste elektrostatische Abschirmung geachtet werden.

Saubere Metallkathoden entstanden durch Erhitzen der Hohlkugeln auf  $800^\circ$  C und nachträglicher Bedampfung mit Ag bzw. Cu. Zur Oxydation der Kupferkugeln wurde  $O_2$  in das Rohr eingelassen und die Cu-Hohlkugeln auf  $750^\circ$  geheizt. Der Sauerstoffdruck wurde durch Regelung der Zufuhr während der Oxydation, die etwa 20 min dauerte, konstant gehalten. Bei einem  $O_2$ -Druck größer als 0,3 Torr (mm Hg) entstand das schwarze Kupferoxyd, bei einem Druck kleiner als 0,3 Torr das rote Kupferoxydul. Die verschiedenen Oxydationen fanden in einem weiten Druckbereich statt, so daß der äußere Photoeffekt sowohl am  $CuO$  als auch am  $Cu_2O$  gemessen werden konnte. Auf die Art der Abkühlung nach der erfolgten Oxydation wird in den Ergebnissen eingegangen. In manchen Fällen ersetzte ein kleiner heizbarer Cu-Topf von 1,7 cm Durchmesser und 3 cm Länge die Cu-Kathodenkugel. Der Deckel des Topfes war ein kleines Hartglasscheibchen, auf das mit der Wendel W verschiedene Substanzen aufgedampft werden konnten.

Das einwandfreie Arbeiten der Apparatur ergab sich aus Messungen an Metallkathoden, die hier kurz mitgeteilt werden sollen. Wie in der Einleitung schon erwähnt ist, sind verschiedene Metallkathoden Cu und Ag mit ultravioletem Licht in der gleichen Photozelle bestrahlt worden. Die Größe der Bremsspannung  $V_b$  blieb unverändert bei gleich großer eingestrahelter Lichtfrequenz. Um die Temperaturabhängigkeit dieser Bremsspannung zu berücksichtigen, wird eine von Du BRIDGE<sup>18</sup> angegebene Korrektur angewandt, die gestattet,  $V_b$  bei der Temperatur  $0^\circ$  K zu bestimmen. Die so gefundenen Bremsspannungen betragen für Cu  $4,51 \pm 0,03$  V und für Ag  $4,50 \pm 0,03$  V und stimmen gut überein. Es soll noch betont werden, daß die Übereinstimmung der Bremsspannungen unabhängig von den Gasbelegungen der Kathode waren, wenn nur die Kathoden metallischen Charakter hatten.

Aus den Stromspannungskurven der Fig. 2 sind die Voltaspannungen zwischen der Cu-Kathode und der Anode  $V''$  und zwischen der Ag-Kathode und der Anode  $V'''$  ablesbar. Mit ihrer Hilfe lassen sich die Austrittsarbeiten der Anode  $\Phi_A$  und die der Kathode  $\Phi_K$  aus den Gleichungen:  $e V_0 = \Phi_K - \Phi_A$  und  $\Phi_K = \hbar \nu - (V_0 - V_b) e$  bestimmen, wobei  $e$  die Elementarladung ist und  $\hbar \nu$  die Energie der eingestrahnten Lichtquanten. Diese hier gemessenen Austrittsarbeiten der beiden Metalle können immer noch durch geringe Gasbelegungen an der Oberfläche verfälscht sein, obwohl beide Kathoden etwa 10 min lang bei einer Temperatur von etwa  $800^\circ$  ausgeheizt wurden.

Zur weiteren Prüfung der Apparatur diente eine zweite Versuchsreihe, bei der eine Kupferkathode mit ultravioletem Licht verschiedener Wellenlänge bestrahlt wurde. Die gemessenen Stromspannungskurven sind in Fig. 3 eingetragen; die dort angegebenen Bremsspannungen sind nach Du BRIDGE korrigiert. Für die mit der Anwendung verschiedener Photonenenergien verbundene Bremsspannungsänderung  $V_{b1} - V_{b2}$  gilt  $e(V_{b1} - V_{b2}) = \hbar(\nu_1 - \nu_2)$ . Wie die Fig. 3 zeigt, ist diese Forderung auch für die größte und kleinste angewendete Photonenenergie (5,33 und 6,09 eV) innerhalb der Fehlergrenzen erfüllt. Dieses ist nur zu erwarten, wenn störende Streufelder, wie sie z.B. von der Kathodenhalterung ausgehen könnten, auf die Bremsspannungen keinen Einfluß haben. Die Streufelder machten sich erst dann störend bemerkbar, wenn die aus der Kathode austretenden Photoelektronen eine maximale Energie hatten, die kleiner war als etwa 0,4 eV. Alle Messungen wurden deshalb nur mit Lichtquanten entsprechender Energie ausgeführt.

Durch einen Versuch, in dem das erdmagnetische Feld durch HELMHOLTZ-Spulen kompensiert war, konnte gezeigt werden, daß das Erdfeld die Stromspannungskurve und insbesondere die Bremsspannung nicht veränderte.

### § 3. Messungen am $\text{CuO}$ .

In der Fig. 4 werden in einer ersten Serie von Meßreihen die Stromspannungskurven mehrerer  $\text{CuO}$ - und einer  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kathode mit einer Metallkathode verglichen. Bei allen Kurven ist der Rückstrom in der gleichen Weise wie bei den Metallen eliminiert. Die Kurve *A* stellt die Messungen an der Ag-Schicht dar, die Kurve *B* die an der  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schicht, und schließlich zeigen die Kurven *C* bis *H* die Ergebnisse mehrerer

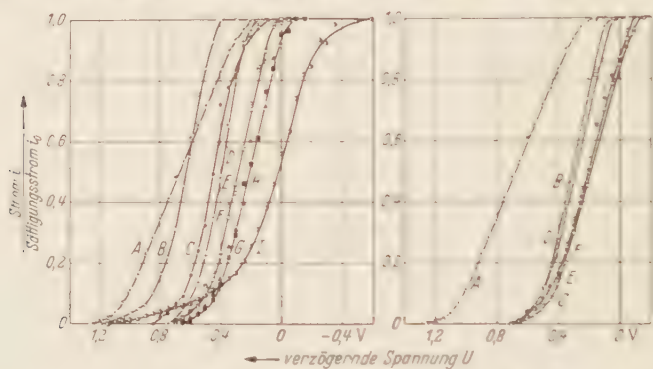


Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 4. Stromspannungskurven einer Ag und einer  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kathode und mehrerer  $\text{CuO}$ -Kathoden.  $\lambda = 2144 \text{ \AA}$ . Kurve *A* für Ag, Kurve *B* für  $\text{Cu}_2\text{O}$ , Oxydationsdruck 0,25 Torr. Kurven *C* bis *H* für  $\text{CuO}$ , mit den Oxydationsdrücken 0,7 Torr für *C*, 1,5 Torr für *D*, 3,0 und 6,0 Torr für die zusammenfallenden Kurven *E* und *F*, 21 Torr für *G*, 76 Torr für *H*. — Kurve *J* wie Kurve *H*, aber nach einem Glühen in  $\text{H}_2$  bei 0,8 Torr und etwa  $500^\circ \text{C}$ .

Fig. 5. Stromspannungskurven einer Silber- und mehrerer  $\text{CuO}$ -Kathoden.  $\lambda = 2144 \text{ \AA}$ . Kurve *A* für Silber Kurven *B* bis *F* für  $\text{CuO}$ . Kurve *B* Oxydationsdruck 3 Torr, bei *C* ebenso, aber nach Heizung auf 200 bis  $300^\circ \text{C}$ . Kurve *D* Oxydationsdruck 3 Torr und Abkühlung in  $\text{O}_2$  Gas. Kurve *E* wie *D*, aber nach Heizung auf 200 bis  $300^\circ \text{C}$ , Kurve *F* wie *D*, aber nach Heizung auf etwa  $500^\circ \text{C}$ .

$\text{CuO}$ -Schichten, die sich durch den  $\text{O}_2$ -Druck während der Oxydation unterscheiden. Alle Oxydationen erfolgten an einer einzigen Cu-Hohlkugel; die erste begann mit dem  $\text{O}_2$ -Druck von 0,25 Torr, bei jeder weiteren wurde der  $\text{O}_2$ -Druck, wie aus der Satzbeschriftung hervorgeht, gesteigert. Die Abkühlung nach der Oxydation geschah in der Weise, daß das  $\text{O}_2$ -Gas gleichzeitig mit dem Abstellen der Kathodenheizung kräftig ausgepumpt wurde. Die Kurve *J* stellt eine Meßreihe dar, bei der eine  $\text{CuO}$ -Kathode bei einer Temperatur von etwa  $500^\circ \text{C}$  in 0,8 Torr Wasserstoff gegluht wurde. Die Stromspannungskurve der Ag-Kathode änderte sich während der Oxydation der Cu-Kugel nicht, so daß die Kurve *A* als Vergleich für alle Meßreihen gilt.

Um die Bremsspannungen bei den Halbleitern genau zu bestimmen, wäre eine Korrektur, ähnlich wie bei den Metallen nach DR BRIDGE [8],



notwendig. Welche Korrektur hier anzuwenden ist, ist nach dem heutigen Wissen über Halbleiter nicht sicher. Die Unsicherheit in der Angabe der Bremsspannung wird deshalb nicht größer, wenn man  $V_b$  durch Extrapolation der Stromspannungskurve mit Hilfe einer Parabel, die durch die letzten Meßpunkte gelegt wird, gewinnt. Beim Vergleich der Bremsspannungen einer Metall- und Halbleiterkathode wird in beiden Fällen die gleiche Extrapolation angewendet. In der Tabelle 1 sind die so gewonnenen Bremsspannungsdifferenzen der  $\text{Cu}_2\text{O}$ - und der  $\text{CuO}$ -Kathoden gegenüber der Ag-Kathode und die Voltaspannungen

Tabelle 1. *Bremsspannungsdifferenzen zwischen der Ag-Kathode und den verschiedenen Halbleiterkathoden aus  $\text{CuO}$  und  $\text{Cu}_2\text{O}$  und die Voltaspannungen zwischen den Halbleiterkathoden und der Metallanode.*

(Ergebnisse der Fig. 4.)

Metall-Halbleiter	$\text{O}_2$ -Druck bei der Oxydation Torr	Änderung der Bremsspannung Volt	Voltaspannungen $V_v = (\Phi_K - \Phi_A)/e$ Volt
Ag— $\text{Cu}_2\text{O}$	0,25	0,04	0,4 $\pm$ 0,05
Ag—CuO	0,7	0,40	0,1 $\pm$ 0,05
Ag—CuO	1,5	0,51	0,15 $\pm$ 0,05
Ag—CuO	3	0,58	0,0 $\pm$ 0,05
Ag—CuO	6	0,56	0,0 $\pm$ 0,05
Ag—CuO	21	0,60	— 0,1 $\pm$ 0,05
Ag—CuO	76	0,60	— 0,1 $\pm$ 0,05
Ag— in 0,8 Torr $\text{H}_2$ bei etwa 500° C reduziertes CuO.		$\geq$ 0,08	0,5 $\pm$ 0,05

$V_v = (\Phi_K - \Phi_A)/e$  aus der Fig. 4 eingetragen. Auch hier ist die Austrittsarbeit der Metallanode als konstant anzusehen, und die Veränderung der Voltaspannung  $V_v$  bedeutet deshalb eine Veränderung der Kathodenaustrittsarbeit  $\Phi_K$ .

Alle CuO-Schichten haben eine wesentlich kleinere Bremsspannung als die Metalle. Die Verschiebung betrug bei den Schichten, die in einem  $\text{O}_2$ -Druck größer als 2 Torr oxydierten, 0,55–0,05 V. Nur bei kleineren Drucken war die Verschiebung kleiner. So zeigte sich bei einem Druck von 0,7 Torr nur ein Betrag von 0,4 V. Es wäre möglich, daß die Oxydationsdauer hier nicht ausreichte, die aus apparativen Gründen nur 20 min anhalten konnte, und bei längerer Oxydationsdauer sich ebenfalls eine Bremsspannungsverschiebung von etwa 0,55 eV ergeben hätte.

Die Stromspannungskurven aller untersuchten CuO-Kathoden zeigten für die schnellen Elektronen einen raschen Abfall der Stromstärke ähnlich wie bei den Metallen. Die Energieverteilung bei den schnellen Photoelektronen des CuO scheint demnach der der Metalle zu entsprechen, wenn allein Stromstärken bis herab zu  $i_0/200$  berücksichtigt werden.

Um den Einfluß verschiedener Abkühlungsbedingungen nach erfolgter Oxydation zu studieren, wurden CuO-Schichten miteinander verglichen, bei denen die einen wie bisher durch Abstellen der Kathodenheizung und gleichzeitigem, kräftigen Auspumpen des  $O_2$ -Gases abkühlten, während die Abkühlung der anderen Schichten im  $O_2$ -Gas stattfand. Weiterhin wurden die Schichten nach leichter Erwärmung im Vakuum auf 200 bis 300° C bei Zimmertemperatur untersucht. In Fig. 5 sind die Meßergebnisse bei verschiedenen Abkühlungsbedingungen dargestellt. Die Kurve *A* zeigt wieder die Messungen am Ag, Kurve *B* die an der CuO-Schicht, bei der die Abkühlung wie bisher erfolgte. Die Meßwerte, die die gleiche Schicht zeigt, nachdem sie im besten Vakuum auf 200 bis 300° C erhitzt wurde und wieder abkühlte, sind in Kurve *C* eingetragen. Kurve *D* stellt das Ergebnis der CuO-Schicht dar, die im Sauerstoff abkühlte. Auch diese Schicht wurde im besten Vakuum erhitzt, anfangs auf 200 bis 300° C — die dazugehörigen Meßwerte zeigt die Kurve *E* — und schließlich auf etwa 500° C mit der dazugehörigen Kurve *F*.

Eine Erhitzung der CuO-Schicht im Stickstoff auf etwa 500° C brachte keine Änderung des Ergebnisses. Die gewonnenen Resultate zeigten sich bei allen CuO-Schichten, die bei einem  $O_2$ -Druck größer als 2 Torr oxydiert wurden. Bei den CuO-Schichten, deren Meßwerte in Fig. 5 eingetragen sind, betrug der Oxydationsdruck 3 Torr.

Die Bremsspannungsdifferenzen, die sich aus den Stromspannungskurven der Fig. 5 für die CuO-Schicht gegenüber einer Metallschicht ergeben, zeigt die Tabelle 2. Aus ihr geht eindeutig hervor, daß die Verschiebung der Bremsspannung praktisch unabhängig von der Art der Abkühlung  $0,55 \pm 0,05$  V betrug. Selbst bei einer Erwärmung der Schicht auf 500° C lag die Veränderung der Bremsspannung innerhalb der hier angegebenen Fehlergrenze.

Im Gegensatz dazu hatte die Art der Abkühlung und auch die Erwärmung der Schicht einen Einfluß auf die Voltaspannung und damit auf die Austrittsarbeit der CuO-Kathode  $\Phi_K$ . Dieses zeigt die Tabelle 2, in der die Voltaspannungen  $(\Phi_K - \Phi_A)/e$  eingetragen sind, wobei  $\Phi_A$  wieder als konstant anzusehen ist. Man sieht, daß die Austrittsarbeit der CuO-Kathode  $\Phi_K$  durch eine Abkühlung im  $O_2$ -Gas erhöht wird. Man wird annehmen müssen, daß ähnlich wie bei den Metallen eine Adsorption von  $O_2$ -Molekülen an der Oberfläche stattfindet, die die Austrittsarbeit erhöht. Bei einer Erwärmung löst sich der Sauerstoff von der Oberfläche wieder ab, und die Austrittsarbeit wird verringert.

Tabelle 2. *Bremsspannungsdifferenzen zwischen der Ag-Kathode und den CuO-Kathoden, deren Abkühlung nach der Oxydation auf verschiedene Weise erfolgte. Ebenso ist die Voltaspannung dieser CuO-Schichten gegenüber der Metallanode eingetragen.*

Der  $O_2$ -Druck während der Oxydation betrug 3 Torr. (Alle Messungen fanden bei Zimmertemperatur statt. Ergebnisse der Fig. 5.)

Art der Abkühlung nach erfolgter Oxydation	Erwärmung °C	Änderung der Bremsspannung Volt	Voltaspannung $V_e = (\Phi_K - \Phi_A)/e$ Volt
Abschaltung der Heizung geschieht gleichzeitig mit dem Abpumpen des $O_2$ -Gases.	keine	0,57	$0,00 \pm 0,05$
	auf 200—300	0,56	$-0,1 \pm 0,05$
Abkühlung im $O_2$ -Gas	keine	0,57	$0,05 \pm 0,05$
	auf 200—300	0,56	$-0,15 \pm 0,05$
	auf etwa 500	0,55	$-0,15 \pm 0,05$

Es soll noch erwähnt werden, daß die photoelektrischen Messungen an einer CuO-Schicht auf Quarz wiederholt wurden. Statt der Cu-Hohlkugel diente der Cu-Topf mit Quarzdeckel als Kathode. Dieser Quarzdeckel wurde mit einer relativ dünnen Cu-Schicht bedampft und danach vollständig zu CuO durchoxydiert. Die Meßergebnisse hierbei zeigten die gleichen charakteristischen Merkmale wie die bisher angeführten Messungen, sie waren also unabhängig von der Unterlage der CuO-Schicht.

Am Schluß dieses Abschnittes soll noch die Kurve *J* der Fig. 4 erwähnt werden. Sie stellt die Meßergebnisse einer bei etwa 500° C in Wasserstoff mit einem Druck von 0,8 Torr geglühten Kathode dar. Man wird erwarten, daß ein Teil des CuO während des Glühens zu Cu und Cu<sub>2</sub>O reduziert wurde, so daß die Bremsspannung anwächst und gleich der des Silbers wird. Ebenso wird man vermuten, daß die Oberfläche der Schicht nach der Wasserstoffbehandlung mit H-Atomen belegt sein wird, wodurch die Austrittsarbeit erheblich herabgesetzt wird. Beide Effekte lassen sich auch an der zum Teil reduzierten CuO-Schicht nachweisen:

Die Voltaspannung und damit die Austrittsarbeit ist entsprechend der Tabelle 1 kleiner geworden, und zwar um den Betrag von 0,4 eV. Die Bremsspannung der mit H<sub>2</sub> behandelten Schicht ist dagegen erheblich angewachsen, und die Bremsspannungsdifferenz gegen das Silber beträgt höchstens 0,08 V. Eigentlich sollte bei Anwesenheit von Cu keine Bremsspannungsdifferenz auftreten, hier ist jedoch die Extrapolation, die die Bremsspannung liefert, so außerordentlich unsicher, daß die Stromspannungskurven des Cu, CuO und Cu<sub>2</sub>O überlagert sind. Der Wert von 0,08 V muß deshalb nicht im Widerspruch zu der Annahme stehen, daß die CuO-Schicht durch die H<sub>2</sub>-Behandlung zu einem Teil zu Cu reduziert wurde.

#### § 4. Messungen am Cu<sub>2</sub>O.

Die Stromspannungskurven dreier verschiedener Cu<sub>2</sub>O-Kathoden sind in den Fig. 6, 7 und 8 dargestellt. Die Korrektur des Rückstromes ist überall bereits durchgeführt, da sie von der gleichen Größenordnung ist wie bei den Metallen und den CuO-Kathoden.

In jeder dieser Figuren ist die Kurve *A* das Ergebnis der Ag-Vergleichskathode, Kurve *B* stellt die Messungen der verschiedenen Cu<sub>2</sub>O-Kathoden dar, die etwa 10 min bei einer Temperatur von 750° C und bei einem Druck von 0,25 bzw. 0,2 Torr oxydiert wurden. Die Kurve *C* zeigt in jedem Fall die Stromspannungskurve der Cu<sub>2</sub>O-Schichten, nachdem diese im besten Vakuum 20 min lang eine Temperatur von 200 bis 300° C hatten und danach wieder abkühlten. Die Photoenergien betrugen in Fig. 6 und 7: 5,75 eV, in Fig. 8: 6,09 eV.

Die Messungen am Cu<sub>2</sub>O zeigen ein weniger einheitliches Bild als die am CuO. Es wird vermutet, daß dies durch den Abkühlungsprozeß nach der Oxydation bedingt ist, der wie bei den CuO-Schichten durch Abstellen der Kathodenheizung und gleichzeitigem kräftigen Abpumpen des O<sub>2</sub>-Gases bewerkstelligt wurde. Trotz des raschen Absaugens könnte der O<sub>2</sub>-Druck bei manchen zu durchlaufenden Temperaturen oberhalb des Zersetzungsdruckes sein, so daß ein Gemisch von CuO und Cu<sub>2</sub>O vorliegt. Um diese Umbildung Cu<sub>2</sub>O → CuO möglichst auszuschließen, wurde bei einer Probe der anfängliche Oxydationsdruck

von 0,25 Torr auf etwa 0,01 Torr heruntergeregt. Die Abkühlung erfolgte danach wie üblich durch Abpumpen des Restgases und Abstellen der Kathodenheizung. Das Meßergebnis ist in Fig. 8 gezeigt.

Trotz der großen individuellen Unterschiede bei den  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Messungen können aber doch gemeinsame Merkmale angegeben werden, durch die sich die  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kurven von den  $\text{CuO}$ -Kurven unterscheiden. So sind zunächst die Bremsspannungverschiebungen gegenüber den Metallkathoden, die für alle hier dargestellten  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kathoden in

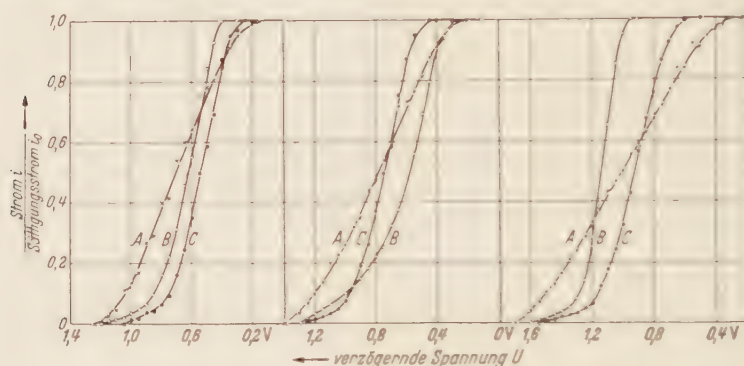


Fig. 6.

Fig. 7.

Fig. 8.

Fig. 6—8. Stromspannungskurven einer Silber- und einer Kupferoxydulkathode. In Fig. 6 und 7  $\lambda=2144 \text{ \AA}$ , in Fig. 8  $\lambda=2026 \text{ \AA}$ . Oxydationsdruck in Fig. 6: 0,25 Torr, in Fig. 7: 0,2 Torr, in Fig. 8: 0,25 Torr mit nachfolgender Druckabnahme auf etwa 0,01 Torr. Kurven A für Silber, Kurven B für  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Kurven C für  $\text{Cu}_2\text{O}$  nach Heizung auf 200 bis 300° C.

Tabelle 3 eingetragen sind, kleiner als die der  $\text{CuO}$ -Kathoden. Sie betragen für die Schichten, die nach der Oxydation keine weitere Behandlung erfahren haben, 0,04 bis 0,08 V. Im Gegensatz zu den  $\text{CuO}$

Tabelle 3. *Bremsspannungsdifferenzen zwischen der Ag-Kathode und den verschiedenen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kathoden und die Voltaspannungen zwischen diesen  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kathoden und der Metallanode.*

(Die Messungen erfolgten alle bei Zimmertemperatur. Ergebnisse der Fig. 6, 7 und 8.)

Figur	Erwärmung °C	$\text{O}_2$ -Druck während der Oxydation Torr	Änderung der Bremsspannung Volt	Voltaspannungen $V_v = (\Phi_K - \Phi_A)/e$ Volt
6	keine	0,25	0,04	$0,4 \pm 0,05$
	auf 200—300		0,19	$0,25 \pm 0,05$
7	keine	0,20	0,05	$0,25 \pm 0,05$
	auf 200—300		0,12	$0,45 \pm 0,05$
8	keine	anfänglich 0,25 Torr danach keine weitere $\text{O}_2$ -Zufuhr	0,08	$0,95 \pm 0,05$
	auf 200—300		0,17	$0,55 \pm 0,05$



Kathoden veränderten sich im allgemeinen die Bremsspannungsverschiebungen nach der Erwärmung auf 200 bis 300° C ein wenig, sie wurden größer und hatten einen Betrag von 0,12 bis 0,19 V, waren aber noch immer nicht halb so groß wie die der Kupferoxydschichten.

Weiterhin sind der Tabelle 3 die Werte  $(\Phi_K - \Phi_A) e$  und damit die Austrittsarbeiten zu entnehmen. Ein Vergleich der Tabellen 2 und 3 zeigt, daß die Austrittsarbeiten  $\Phi_K$  aller hier dargestellten  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Kathoden, auch die, die auf 200 bis 300° C erwärmt worden waren, größer waren als die der  $\text{CuO}$ -Schichten.

Ein weiteres Merkmal aller  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Schichten, das auch nach der Erwärmung erhalten blieb, ist der lange Ausläufer der Stromspannungskurve, der eine relativ kleine Anzahl von schnellen Elektronen zeigt, und der sich besonders stark in den Kurven B und C der Fig. 8 ausprägt. Ein gleiches Ergebnis haben L. APKER und Mitarbeiter [3] z.B. an Proben des Ge gefunden.

### § 5. Diskussion.

Bei einer theoretischen Deutung der Meßergebnisse muß größte Vorsicht angewendet werden, da die in Fig. 9 dargestellten Elektronenenergieschemata, die sich nach der Theorie der Metalle und Halbleiter [2], [9] und [10] ergeben, ganz wesentlich durch elektrische Oberflächenladungen verzerrt sein können, wie BARDEEN [11] näher ausgeführt hat. Er zeigte, daß Oberflächenladungen auf Halbleitern eine Raumladung entgegengesetzten Vorzeichens verursachen können, die mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche im Halbleiterinnern abnimmt, um schließlich in einer Tiefe von  $10^{-6}$  bis  $10^{-5}$  cm ganz zu verschwinden. Da diese Raumladungen die Energieschemata verschieben, wird je nach der Eindringtiefe der Photonen die maximale Energie der abgelösten Elektronen verschieden sein. Die gemessenen Stromspannungskurven können also nur mit großer Vorsicht mit denen, die sich aus den Energieschemata der Fig. 9d und e und die in 9c eingezeichnet sind, verglichen werden.

Eingehende Untersuchungen am Kupferoxydul [12], [13] haben gezeigt, daß das Kupferoxydul ein Defektleiter ist, für den wir entsprechend der Fig. 9c eine Stromspannungskurve mit nur kleiner Bremsspannungsdifferenz gegenüber dem Metall  $(\delta - V_b - V_b(III))$  zu erwarten haben. Tatsächlich hat der gemessene Wert auch einen Betrag von nur 0,05 bis 0,19 V.

Für die von den Metallen abweichende Elektronenverteilung bei den Stromspannungskurven des  $\text{Cu}_2\text{O}$ , die sich in dem langen Ausläufer der Kurve ausdrückt und die auf eine relativ kleine Anzahl von schnellen Elektronen hinweist, sollen zwei mögliche Begründungen angegeben werden:

1. Im Innern des  $\text{Cu}_2\text{O}$ , nahe an der Oberfläche, liegt eine Raumladung, die durch eine Oberflächenladung verursacht ist und die die Energieniveaus der abzulösenden Elektronen beeinflusst<sup>1</sup>.

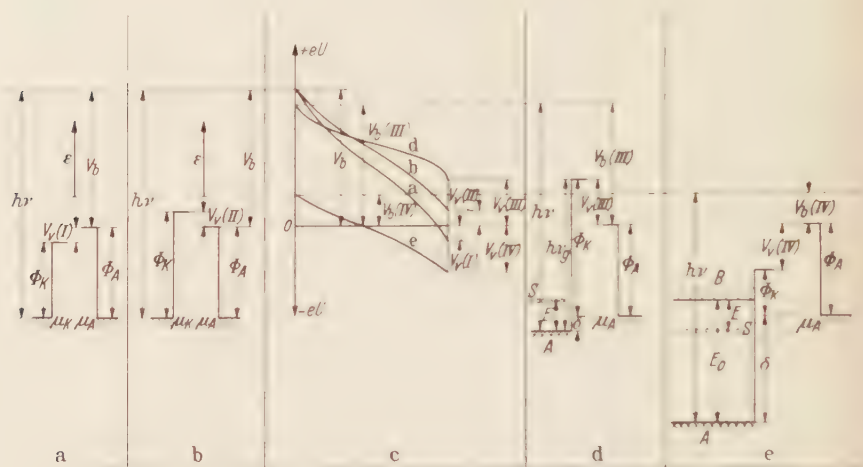


Fig. 9a—e. Die aus der Theorie der Metalle und Halbleiter ([2], [9] und [10]) sich ergebenden Elektronen-energieschemata bei Photozellen sind in 9a, b, d und e eingetragen. Die Elektroden liegen auf gleichem Potential.  $\mu_K$  bzw.  $\mu_A$  bedeuten die FERMI Kanten der Kathode bzw. der Anode,  $\Phi_K$  bzw.  $\Phi_A$  die Austrittsarbeit der Kathode bzw. der Anode.  $h\nu$  ist die Energie des eingestrahlichten Lichtes. — Fig. 9a u. b. Metallkathoden. a:  $\Phi_K < \Phi_A$ ; b:  $\Phi_K > \Phi_A$ . Bei Lichteinstrahlung können alle Elektronen die Kathode verlassen, deren Energie  $\Delta' \geq \mu_K - \Phi_K$  ist. Für die Voltaspannung  $V_r$  und die Bremsspannung  $V_b$  gilt:  $V_0 = (\Phi_K - \Phi_A)/e$  und  $V_b = (h\nu - \Phi_A)/e$ . Folglich ist  $V_b$  unabhängig vom Kathodenmaterial und für alle Metalle gleich groß. — Fig. 9c. Es sind die zu den Fig. 9a, b, d und e gehörenden Stromspannungskurven eingezeichnet. Der Strom ist in Einheiten des Sättigungsstromes auf der Abszisse, die Spannung  $U$  mit der Elementarladung multipliziert auf der Ordinate abgetragen. — Fig. 9d. Die Kathode ist ein Störstellenleiter mit Defektleitung, dessen vollbesetztes Band A von den elektronenfangenden Störstellen S um den Energiebetrag  $E$  (einige Zehntel eV) und von  $\mu_A$  um den Betrag  $\delta < E$  entfernt sei. Falls bei Lichteinstrahlung die Elektronen nur aus dem vollbesetzten Band A abgelöst werden, gilt für die Bremsspannung  $V_b(III) = (h\nu - \delta - \Phi_A)/e$ , die beim Halbleiter durch die Größe  $\delta$  vom Kathodenmaterial abhängig wird. Die Verschiebung der Bremsspannungen von Metall- und Halbleiterkathoden beträgt  $V_b - V_b(III) = \delta$ . Weiterhin ist  $V_r = (\Phi_K - \Phi_A)/e$  und  $h\nu_r = \Phi_K + \delta$ . Die photoelektrische Grenzenergie  $h\nu_r$  ist im Gegensatz zu den Metallen nicht mit der Austrittsarbeit  $\Phi_K$  identisch. — Fig. 9e. Die Kathode ist ein Störstellenleiter mit Überschubleitung, dessen leeres Band B (Leitungsband) von den elektronen-spendenden Störstellen S um den Energiebetrag  $E$  (einige Zehntel eV) und von dem vollbesetzten Band A um den Energiebetrag  $E_0$  (einige eV) entfernt sei. Falls bei Lichteinstrahlung die Elektronen nur aus dem vollbesetzten Band A, das um den Energiebetrag  $\delta$  ( $\delta > E_0 - E$ ) tiefer liegt als  $\mu_A$ , abgelöst werden, gilt wie bei Fig. 9d  $V_b(IV) = (h\nu - \delta - \Phi_A)/e$ ,  $V_r = (\Phi_K - \Phi_A)/e$  und  $h\nu_r = \Phi_K + \delta$ . Da  $\delta$  die Größenordnung von etwa 1 eV oder mehr eV hat, wird man erwarten, daß  $V_b(IV)$  um etwa 1 V oder mehr kleiner ist als  $V_b$ .

In der Fig. 9 sind alle Größen  $V_b$  und  $V_r$  mit  $e$ , der Elementarladung, zu multiplizieren.

2. Die Energieverteilungen der Elektronen, die in den betreffenden Materialien durch äußeren Photoeffekt ausgelöst werden, zeigen im

<sup>1</sup> Wie schon oben gesagt wurde, kann durch die Oberflächenladung in der Nähe der Oberfläche eine Raumladung entstehen, die die maximale Energie der abgelösten Photoelektronen von der Eindringtiefe der Photonen abhängig macht. Da die Photonen nun in verschiedenen Tiefen abgelöst werden, wäre es möglich, daß eine Kurve resultiert, die gleich der Meßkurve den auffällig langen Schwanz in der Nähe der Bremspannung zeigt.

Innern des  $\text{Cu}_2\text{O}$  und des Metalls die gleichen Unterschiede wie die, die aus den dazugehörigen Stromspannungskurven gewonnen werden<sup>1</sup>.

Eine Diskussion über die verschiedenen Möglichkeiten, die den Ausläufer der Stromspannungskurve verursachen, scheint nach den augenblicklichen Kenntnissen über Halbleiteroberflächen verfrüht zusein.

Im Gegensatz zum  $\text{Cu}_2\text{O}$  ist der Leitungscharakter des  $\text{CuO}$  nicht eindeutig klar. So folgt aus magnetischen Messungen [14], in denen die Größe und die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität bestimmt wurde, daß einerseits das  $\text{CuO}$  als Ionenbindung vorliegt, und daß es andererseits keinen metallischen Charakter hat. Eine metallische Leitfähigkeit würde man bei einer Ionenverbindung des  $\text{CuO}$  zunächst vermuten, da das  $\text{Cu}^{++}$ -Ion 9 Außenelektronen hat, die keine abgeschlossene Schale, wie man sie bei einem Halbleiter erwartet, bilden können. Gegen diesen metallischen Charakter sprechen nun aber Untersuchungen [15, 16, 17] über die Leitfähigkeit, die beim  $\text{CuO}$  auf einen elektronischen Halbleiter hindeuten, dessen Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur in bekannter Weise exponentiell anwächst. Allerdings steht trotz der oft angestellten Messungen nicht fest, ob den reinsten  $\text{CuO}$ -Proben die größte oder kleinste gemessene Leitfähigkeit zuzuordnen ist und ob der hohe spezifische Widerstand nicht durch dünne schlechtleitende Schichten im Material vorgetäuscht wird.

Von dem Mechanismus der Halbleitung beim  $\text{CuO}$  machen sich WAGNER und Mitarbeiter [17] folgende Vorstellung, die auch von DRESSNANDT [18] eingehend betrachtet wurde:

Im Gegensatz zu den Materialien mit metallischer Leitung ist das äußere Valenzelektron des  $\text{Cu}^{++}$ -Ions beim  $\text{CuO}$  so fest an den Atomrumpf gebunden, daß die Voraussetzungen für seine freie Beweglichkeit durch den Kristall nicht erfüllt sind, obwohl eine nicht abgeschlossene Schale vorliegt. Vielmehr bilden einige  $\text{Cu}^{++}$ -Ionen, wenn ihnen die nötige Energie von einigen Zehntel Volt zugeführt wird,  $\text{Cu}^+$ - und

<sup>1</sup> Ist die Wahrscheinlichkeit  $W$ , mit der das Photon das Elektron aus dem betrachteten Material befreit, bei Metallen und Halbleitern gleich groß und liegen keine störenden Oberflächeneffekte vor, dann weisen Unterschiede bei den Stromspannungskurven auf unterschiedliche Energieverteilungen der Elektronen in Halbleiter und Metall hin. Nimmt man an, daß die äußeren Photoelektronen beim  $\text{Cu}_2\text{O}$  aus dem vollbesetzten Band  $A$  stammen, so werden die energiereichen Elektronen aus Energieniveaus nahe dem oberen Rand dieses Bandes ausgelöst, im Gegensatz zum Metall, bei dem die energiereichen Elektronen aus der Mitte des oberen Bandes stammen. Am oberen Rand eines Bandes soll nach theoretischen Überlegungen die Elektronendichte kleiner sein als in der Mitte des Bandes. Dies bedeutet, daß im Halbleiter die Zahl der energiereichen Elektronen relativ zu der Gesamtzahl der emittierten Elektronen kleiner ist als bei den Metallen. Die in der Stromspannungskurve gemessene kleine Anzahl schneller Elektronen beim  $\text{Cu}_2\text{O}$  würde dann auf die kleine Anzahl von energiereichen Elektronen im Halbleiter selbst deuten.

$\text{Cu}^{++}$ -Ionen, durch die dann die elektronische Leitfähigkeit zustande kommt. Messungen des Halleffektes am  $\text{CuO}$ , die ein normales negatives Vorzeichen der Hallkonstante ergeben, zeigen, daß vorwiegend negative Ladungsträger für die Leitfähigkeit verantwortlich sind.

Da die Ergebnisse des äußeren Photoeffektes am  $\text{CuO}$  eine Bremsspannungsverschiebung gegen eine Metalkathode zeigen, wird man das  $\text{CuO}$  als Halbleiter ansprechen müssen. Selbst schlechtleitende dünne Schichten in dem betreffenden Material können nämlich eine solche Verschiebung der Bremsspannung nicht hervorrufen. Gegen das  $\text{Cu}_2\text{O}$ , ein Störstellenleiter mit Defektleitung, ist die Bremsspannungsverschiebung des  $\text{CuO}$ , die etwa 0,55 eV beträgt, groß, sie wäre jedoch gegen einen Störstellenleiter mit Überschußleitung klein, wie aus dem Elektronenenergieschema mit den dazugehörigen Stromspannungskurven (Fig. 9) hervorgeht. Wegen der möglichen Raumladungen nahe an der Oberfläche läßt sich aber aus der Größe  $\delta = 0,55$  eV über den Leitungscharakter des  $\text{CuO}$  keine Aussage machen. Beachtenswert ist noch, daß die Stromspannungskurve des  $\text{CuO}$  nicht wie das  $\text{Cu}_2\text{O}$  den langen Ausläufer zeigt. Auf eine Diskussion hierüber soll ebenfalls verzichtet werden, da alle anzustellenden Vermutungen zu unsicher sind.

Herrn O. KRENZIEN verdanke ich die Anregung zu dieser Arbeit und wertvolle Ratschläge während ihrer Durchföhrung. Ferner danke ich Herrn Prof. Dr. W. R. POHR für die Bereitstellung der nötigen Mittel.

Die Arbeit wurde im I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen ausgeföhrte.

### Literatur.

- [1] CONDON, E. U.: Phys. Rev. **54**, 1089 (1938). — [2] FOWLER, R. H.: Proc. roy. Soc., Lond. A **140**, 505 (1933). — [3] APKER, L., E. TAFT and J. DICKEY: Phys. Rev. **74**, 1462 (1948). — [4] LENARD, P.: Ann. Phys. (4) **8**, 149 (1902). — [5] LUKIRSKY, P., u. S. PRILEZAEV: Z. Physik **49**, 236 (1928). — [6] MILLICAN, R. A.: Phys. Rev. **18**, 236 (1921). — [7] APKER, L., E. TAFT and J. DICKEY: Phys. Rev. **73**, 46 (1948). — [8] DU BRIDGE, LEE A.: Phys. Rev. **43**, 727 (1933). — [9] FOWLER, R. H.: Statistical Mechanics. Teddington, England: Cambridge Univ. Press 1936. — [10] WILSON, A. H.: Proc. roy. Soc., Lond. A **133**, 458 (1931); **134**, 277 (1932). — [11] BARDEEN, J.: Phys. Rev. **71**, 717 (1947). — [12] ENGELHARDT, E.: Ann. Phys. **17**, 501 (1933). — [13] DÖNNWALD, H., u. C. WAGNER: Z. phys. Chem. B **22**, 212 (1933). — [14] KLEMM, W., u. W. SCHÜTH: Z. anorg. allg. Chem. **203**, 104 (1931/32). — [15] LE BLANC, M., H. SACHSE u. H. SCHÖPEL: Ann. Phys. **17**, 334 (1933). — [16] HARTMANN, W.: Z. Physik **102**, 709 (1936). — [17] BAUMRACH, H. H. v., H. DÖNNWALD u. C. WAGNER: Z. phys. Chem. B **22**, 226 (1933). — [18] DRESSNANDT, H.: Z. Physik **115**, 369 (1940).

Göttingen, Biochemische Abteilung der Medizinischen Forschungsanstalt, Max-Planck-Gesellschaft.



## Theorie der Polarisation des Kanalstrahllichtes.

### II. Berechnung der Polarisationswerte und Vergleich mit den Messungen.

Von

GÜNTER ECKER.

Mit 4 Figuren im Text.

(Eingegangen am 2. Dezember 1950.)

Unter Verwendung der im ersten Teil der Arbeit berechneten Besetzungswahrscheinlichkeiten lassen sich die Polarisationswerte für die experimentell untersuchten Serien der Alkalien und des Wasserstoffs als Funktionen tabellierter Größen ausdrücken. Die Untersuchungen werden jeweils für vier charakteristische Störungsvorgänge durchgeführt, die einen Vergleich mit den Experimenten gestatten. Die beobachteten Gangerscheinungen entsprechen den theoretischen Erwartungen. Die quantitative Übereinstimmung ist innerhalb des Gültigkeitsbereiches der Berechnungen befriedigend.

Um von den im ersten Teil I berechneten Besetzungswahrscheinlichkeiten Schlüsse auf die gemessenen Polarisationserscheinungen ziehen zu können, werden wir zunächst für die experimentell untersuchten Serien der Alkalien und des Wasserstoffes den Zusammenhang zwischen der Polarisation und der Besetzung der einzelnen Niveaus formelmäßig erfassen.

Entsprechend den Ergebnissen der DIRACschen Strahlungstheorie wird die Intensität des in den räumlichen Winkel  $d\omega$  ausgestrahlten Lichtes von der Polarisationsrichtung  $e$  durch die Formel

$$J_{nn'} = \frac{8\pi^3 e^2 \nu^4}{c^3} (e r_{nn'})^2 N_n d\omega \quad (1)$$

beschrieben, wo  $r_{nn'}$  das Dipolmoment des Überganges  $n \rightarrow n'$  bezeichnet und  $N_n$  die Zahl der im Ausgangszustand  $n$  befindlichen Atome angibt<sup>1</sup>.

Wir legen die  $z$ -Richtung eines Koordinatensystems in die Richtung des Kanalstrahles, während wir als Beobachtungsrichtung die  $y$ -Achse wählen. Dann gilt für die Intensität des parallel zum Strahl polarisierten Lichtes (elektrischer Vektor parallel zur Strahlrichtung) die Beziehung

$$Z_{nn'} = \frac{8\pi^3 e^2 \nu^4}{c^3} n [z]_{n'}^2 d\omega \quad (2)$$

<sup>1</sup> Unter dem Quadrat des Matrixelementes ist hier und im folgenden stets das Quadrat des Absolutbetrages zu verstehen.

und für die entsprechende Größe des senkrecht zum Strahl polarisierten Lichtes die Formel

$$X_{nn'} = -\frac{8\pi^3 e^2 v^4}{c^3} - n[x]_n^2 d\omega. \quad (3)$$

Im Anschluß an die Mehrzahl der vorliegenden Experimente soll als Maß für die Polarisation das Verhältnis der Größe (2) zu (3) benutzt werden.

Für einen Übergang zwischen einem nichtentarteten Ausgangs- und Endzustand ergibt sich damit

$$P = \frac{n \cdot \frac{1}{2}}{n \cdot \frac{1}{2}} \quad (4)$$

unabhängig von der Besetzungszahl des Ausgangszustandes  $n$ . Dieser Fall ist jedoch ohne Interesse, da bei den beobachteten Spektren der Alkalien und des Wasserstoffs immer Entartung vorliegt.

Für die Spektren vom Alkalityp lautet infolge der Richtungsentartung der Energieniveaus die allgemeine Beziehung

$$P = \frac{\sum_l \sum_{l'} N_{nlm} N_{n'l'm'} [z]_{n'l'm'}^2}{\sum_l \sum_{l'} N_{nlm} N_{n'l'm'} [x]_{n'l'm'}^2}, \quad (5)$$

während für die Wasserstoffserien entsprechend dem höheren Entartungsgrad

$$P = \frac{\sum_{l,m}^{n-1,l} \sum_{l',m'}^{n'-1,l'} N_{nlm} N_{n'l'm'} [z]_{n'l'm'}^2}{\sum_{l,m}^{n-1,l} \sum_{l',m'}^{n'-1,l'} N_{nlm} N_{n'l'm'} [x]_{n'l'm'}^2} \quad (6)$$

gilt. Es ist bemerkenswert, daß der Polarisationsgrad (5) und (6) nicht, wie z. B. beim Stark Effekt, durch eine Veränderung der Eigenfunktionen selbst, sondern vielmehr durch die verschiedene Besetzungsstärke der Niveaus entscheidend bestimmt wird. Die Entartung ist daher für die beobachteten Erscheinungen von hervorragender Bedeutung.

Die Größen  $N_{nlm}$  unterscheiden sich von den in I<sup>1</sup> berechneten Besetzungswahrscheinlichkeiten [I; Gl. (12), (27), (34), (59a), (68), (73) und (78)]

$$w_{nlm} = c_{nlm} c_{nlm}^* \quad (7)$$

nur durch einen konstanten Faktor, so daß wir in (5) und (6) auch diese Wahrscheinlichkeiten an Stelle der Besetzungszahlen einführen können. Um den Anschluß an die Messungen zu gewinnen, ist dabei noch zu beachten, daß die Experimente eine Mittelung sowohl über die verschiedenen Orientierungen der in I beschriebenen Stoßvorgänge, als

<sup>1</sup> s. [I], im folgenden stets mit I bezeichnet.

auch über den Verlauf der zeitlichen Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeiten vornehmen. Die Art dieser Mittelung hängt natürlich von dem Charakter der Meßvorrichtung ab. Da nicht  $P$ , sondern  $Z_{nn'}$  und  $X_{nn'}$  getrennt gemessen werden, ist in (5) und (6) Zähler und Nenner getrennt zu mitteln, so daß sich schließlich

$$P = \frac{\sum_{l=-l'}^{+l} \sum_{m'=-l'}^{+l'} \overline{w_{nlm} n_{lm}} [z]_{n'l'm'}^2}{\sum_{l=-l'}^{+l} \sum_{m'=-l'}^{+l'} \overline{w_{nlm} n_{lm}} [x]_{n'l'm'}^2} \quad (8)$$

und

$$P = \frac{\sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m'=-l}^{+l} \overline{w_{nlm} n_{lm}} [z]_{n'l'm'}^2}{\sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m'=-l}^{+l} \overline{w_{nlm} n_{lm}} [x]_{n'l'm'}^2} \quad (9)$$

ergibt. Dabei bezeichnet der Querstrich die Mittelung sowohl über die Orientierung der Störvorgänge als auch über die Zeit.

Die Formeln vereinfachen sich für die einzelnen Serien beträchtlich. Verwenden wir die Beziehung

$$n_{1,l_1,m_1} [f(x,z)]_{n_2,l_2,m_2}^2 = n_{1,l_1,-m_1} [f(x,z)]_{n_2,l_2,-m_2}^2 \quad (10)$$

und die Abkürzung

$$\overline{w_{nlm}} [z]_{n'l'm'}^2 = \overline{w_{nlm} n_{lm}} [z]_{n'l'm'}^2, \quad (11)$$

so ergeben sich unter Berücksichtigung der Auswahlregeln für die Serien der Alkalien die folgenden Formeln

$$\text{Hauptserie: } P_H = \frac{\overline{w_{n10}} [z]_{n'00}^2}{2 \cdot \overline{w_{n21}} [x]_{n'00}^2}, \quad (12a)$$

$$\text{I. Nebenserie: } P_I = \frac{1}{2} \frac{\overline{w_{n20}} [z]_{n'10}^2 + 2 \overline{w_{n21}} [z]_{n'11}^2}{\overline{w_{n20}} [x]_{n'11}^2 + \overline{w_{n21}} [x]_{n'10}^2 + \overline{w_{n22}} [x]_{n'11}^2}, \quad (12b)$$

$$\text{II. Nebenserie: } P_{II} = \frac{n_{00} [z]_{n'10}^2}{2 \cdot n_{00} [x]_{n'11}^2}. \quad (12c)$$

Beim Wasserstoff beziehen sich alle vorliegenden Experimente auf die Linien der BALMER-Serie. Es gilt entsprechend:

$$P_B = \frac{1}{2} \frac{\overline{w_{n10}} [x]_{n'200}^2 + \overline{w_{n20}} [z]_{n'210}^2 + 2 \overline{w_{n21}} [z]_{n'211}^2}{\overline{w_{n20}} [x]_{n'211}^2 + \overline{w_{n11}} [x]_{n'200}^2 + \overline{w_{n21}} [x]_{n'210}^2 + \overline{w_{n22}} [x]_{n'211}^2}. \quad (13)$$

Damit ist die Polarisation der interessierenden Serien formelmäßig erfaßt und wir müssen die mittleren Besetzungswahrscheinlichkeiten  $\overline{w_{nlm}}$  unter Verwendung der in I erzielten Ergebnisse berechnen. Dabei

wäre es unzweckmäßig, Bezug auf die sehr verschiedenartigen Versuchsbedingungen der Experimente zu nehmen. Wir wollen vielmehr im folgenden diejenigen Fälle behandeln, die mit den in I berechneten Modellen erfaßbar sind. Es wird sich später zeigen, daß ein großer Teil der beobachteten Erscheinungen mit Hilfe geeigneter Kombinationen dieser Modelle erklärt werden kann.

Die folgenden Störungsmechanismen sollen für den Fall des Alkali- sowie des Wasserstoffatoms untersucht werden:

A) Das Atom befindet sich vor Beginn der Störung im Grundzustand. Die Anregung der unbesetzten Niveaus erfolgt durch die Passage eines geladenen Elementarteilchens oder eines Ions. Bis zu Beginn der Lichtaussendung soll das Atom keiner weiteren Störung unterworfen sein (Anregungspolarisation).

B) Die beiden stoßenden Atome befinden sich vor Beginn der Passage beide im Grundzustand. Durch die gegenseitige Wechselwirkung erfolgt eine Anregung der unbesetzten Niveaus beider Atome. Nach der Anregung soll bis zum Augenblick der Lichtaussendung keine anderweitige Störung auf die beiden Atome wirken (Anregungspolarisation).

C) Das betrachtete Atom werde durch einen der im Punkt A bzw. B beschriebenen Prozesse angeregt. Im Gegensatz zu den dort gemachten Voraussetzungen sollen jedoch bis zum Augenblick der Lichtaussendung noch  $N_e$  geladene Partikel und  $N_n$  neutrale artfremde Atome sekundlich das angeregte Atom innerhalb des „polarisierenden Bereiches“ passieren. Die artfremden Atome sollen ihren Zustand dabei nicht verändern.

D) Das betrachtete Atom werde nach der Anregung bis zum Augenblick der Lichtaussendung sekundlich von  $N_e$  geladenen Partikeln und  $N_n$  gleichartigen Atomen innerhalb des „polarisierenden Bereiches“ passiert. Für die gleichartigen Atome wird die Zustandsänderung nicht ausgeschlossen.

Um für diese Fälle die Polarisation an Hand der Formeln (12) und (13) bestimmen zu können, ist es notwendig, zunächst die in Teil I berechneten Werte der  $\alpha_{qlm}$  über alle Orientierungen der Stoßvorgänge sowie über den zeitlichen Verlauf zu mitteln. Dabei trägt die mit  $f(t)$  bezeichnete Zeitabhängigkeit sowohl der Abklingung infolge der Strahlungsemission als auch den Veränderungen infolge der entarteten Übergänge Rechnung. Kennzeichnet  $\varrho$  den Abstand der Bahn entsprechend dem Gebrauch in I, so wird der Mittelwert durch das Integral

$$\overline{\alpha}_{nlm} = c \int_R^{R'} w_{nlm} \varrho'_q d\varrho'_q \int_0^\infty f(t) dt \quad (14)$$

beschrieben, wo  $c$  einen nicht interessierenden konstanten Faktor und bzw.  $R'$  und  $R$  die untere und obere Grenze des Wirkungsbereiches der



stoßenden Partikel bezeichnen. Die räumliche Mittelung bereitet für die Anregungspolarisation einige Mühe, indem sie auf Integrale von der Form

$$\overline{\mathcal{H}}_{|\Delta m|} = \int_{R'}^{Q'} |H_{|\Delta m|}^1(i \varrho'_q)|^2 \varrho'_q d\varrho'_q \quad (15)$$

führt. Da die Anregungswahrscheinlichkeit exponentiell mit  $\varrho'_q$  abnimmt, kann man die obere Grenze nach  $\infty$  verschieben. Das Integral (15) läßt sich dann wie folgt umformen

$$\overline{\mathcal{H}}_{|\Delta m|} = \frac{(R')^2}{2} \{ |H_{|\Delta m|+1}^1(i R')|^2 \cdot |H_{|\Delta m|-1}^1(i R')|^2 - |H_{|\Delta m|}^1(i R')|^2 \}. \quad (16)$$

Durch wiederholte Anwendung der Rekursionsformel

$$|H_{v+1}^1(i x)| - |H_{v-1}^1(i x)| = \frac{2v}{x} |H_v^1(i x)| \quad (17)$$

ist es möglich, die  $\mathcal{H}_{|\Delta m|}$  auf die tabellierten Funktionen  $H_1^1$  und  $H_0^1$  zurückzuführen. Da für die späteren Anwendungen nur das Verhältnis von vier dieser Funktionen zu einer fünften von Interesse ist und sich die Größen  $\overline{\mathcal{H}}_{|\Delta m|}$  in der Form

$$\overline{\mathcal{H}}_{|\Delta m|} = \mathcal{H}_{|\Delta m|} \overline{\mathcal{H}}_0 \quad (18)$$

schreiben lassen, genügt es, die Funktionen  $\overline{\mathcal{H}}_{|\Delta m|}$  zu ermitteln. Die entsprechenden Formeln lauten

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{H}_1 &= \left\{ \frac{2x}{u(x^2-1)} - 1 \right\}, \\ \mathcal{H}_2 &= \left\{ \frac{4x^2}{u^2(x^2-1)} + 1 \right\}, \\ \mathcal{H}_3 &= \left\{ \frac{32x^2 + 2xu(16+u^2) + 8u^2}{u^4(x^2-1)} - 1 \right\}, \\ \mathcal{H}_4 &= \left\{ \frac{16}{u^6(x^2-1)} [\alpha^2(u^4 + 12u^2 + 48) + 6\alpha \cdot u(u^2 + 8) + 12u^2] + 1 \right\} \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

mit

$$\alpha = \frac{|H_1^1(i R')|}{|H_0^1(i R')|} \quad (20)$$

und  $u = R'$ . Hier wie im folgenden bringt es keinen Vorteil, diese Werte der  $\mathcal{H}_v$  aus den Gl. (19) in die Polarisationsformeln einzusetzen. Die Ergebnisse würden im Gegenteil gänzlich unübersichtlich, so daß es zweckmäßig erscheint, die Polarisation durch die  $\mathcal{H}_v$  selbst auszudrücken. Da die maschinelle Tabellierung dieser Funktionen mit geringer Mühe möglich ist, lassen sich dann alle interessierenden Werte bestimmen.

### §1. Anregungspolarisation durch geladene Teilchen (A).

Wie bereits in I, § 3 erwähnt wurde, bewirkt ein geladenes Atom ohne eigene Zustandsänderung eine Anregung, deren Formeln sich von denjenigen eines geladenen Elementarteilchens nicht unterscheiden. Die folgenden Beziehungen gelten daher sowohl für ein geladenes Elementarteilchen, als auch für ein Ion mit unverändertem Eigenzustand. Für die Ermittlung der numerischen Werte allerdings ist die Unterscheidung von Bedeutung, da die untere Grenze  $R$  des Wirkungsbereiches verschieden groß ist und daher unterschiedliche Werte des Arguments von  $P$  bedingt. Dies werden wir jedoch erst später berücksichtigen.

Bei der Anregungspolarisation ist die Zeitabhängigkeit  $f(t)$  lediglich durch die Abklingung bestimmt. In der zweiten Näherung der DIRAC'schen Strahlungstheorie ergibt sich für die  $w_k$  die Beziehung

$$\frac{dw_k}{dt} = \sum_{j>k} w_j A_{jk} - \sum_{s<k} w_k A_{ks}, \quad (21)$$

die unter Vernachlässigung der kaskadenartigen Ausstrahlungsprozesse in

$$\frac{dw_k}{dt} = -w_k \sum_{s<k} A_{ks} = -\frac{w_k}{T_k} \quad (22)$$

übergeht, woraus für die Zeitabhängigkeit

$$f(t) = e^{-t/T_k} \quad (23)$$

folgt.  $T_k$  bezeichnet die mittlere Lebensdauer und ist, wie man zeigen kann, nur von Haupt- und Nebenquantenzahl abhängig. Daher übt die zeitliche Veränderung der Besetzungswahrscheinlichkeiten infolge der Abklingung lediglich auf die BALMER Serie einen Einfluß aus. Die Anregungspolarisation der Haupt- und Nebenserien der Alkalien ist zeitunabhängig.

Für die Polarisation der Hauptserie ergibt sich damit aus Gl. (12a), (14), (18) und I, (27)

$${}_A P_H = \frac{{}_0 \cdot {}_2 \cdot {}_{n10} \cdot {}_2 \cdot {}_{n00}}{2 \cdot {}_0 \cdot {}_2 \cdot {}_{n11} \cdot {}_2 \cdot {}_{n00} \mathcal{H}_1}. \quad (24)$$

Hier und im folgenden kennzeichnet in der Schreibweise  $P_i$  der Index  $i$  den Störvorgang, während der Index  $k$  die betrachteten Serien angibt. Die Radialanteile der Matrixelemente heben sich in (24) heraus. In die Winkelanteile gehen nur die Kugelfunktionen ein. Unter Verwendung der im Anhang zusammengestellten Formeln ergibt sich dann

$${}_A P_H = \frac{2}{\mathcal{H}_1}. \quad (25a)$$

Für die I. Nebenserie findet man analog aus (12b)

$$A P_I = \frac{0 [z^2]_{n'20}^2 [z]_{n10}^2 + 80 [z x]_{n'21}^2 [z]_{n11}^2}{2 \cdot 0 [z^2]_{n'20}^2 [x]_{n11}^2 + 80 [z x]_{n'21}^2 [x]_{n10}^2 + 20 [\bar{x}^2]_{n'22}^2 [x]_{n11}^2}. \quad (26)$$

Die Radialanteile der Dipol- und Quadrupolmomente heben sich auch hier weg und wir erhalten wiederum unter Verwendung der im Anhang zusammengestellten Beziehungen

$$A P_I = \frac{16 + 36 \mathcal{H}_1}{4 + 18 \mathcal{H}_1 + 9 \mathcal{H}_2}, \quad (25b)$$

während sich aus (12c) für die Polarisation der II. Nebenserie

$$A P_{II} = 1 \quad (25c)$$

ergibt.

Das Licht der II. Nebenserie ist unpolarisiert. Da wegen der fehlenden Entartung des Ausgangsniveaus die Besetzungswahrscheinlichkeit sich heraushebt, gilt diese Aussage nicht nur für die Anregungspolarisation, sondern unter allen Umständen.

Die Berechnung der Polarisation der BALMER-Serie ist durch zwei Umstände erschwert. Einerseits heben sich die Radialanteile der einzelnen Koordinatenglieder nicht heraus und andererseits bedingt die verschiedene Abklingdauer der in der Nebenquantenzahl unterschiedenen Niveaus eine Zeitabhängigkeit des Polarisationswertes. Wir geben die umständliche Berechnung nicht explizit wieder, sondern führen nur das Resultat an. Für den Mittelwert der Anregungspolarisation gilt:

$$A P_B = \frac{300 + (16 + 36 \mathcal{H}_1) \bar{c}_2}{150 \mathcal{H}_1 + (4 + 18 \mathcal{H}_1 + 9 \mathcal{H}_2) \bar{c}_2} \quad (25d)$$

mit

$$\bar{c}_2 = \left\{ \frac{\overline{16' n_2^2}}{\overline{16' n_1}} \cdot \frac{\overline{n_2' 21}}{\overline{n_1' 20}} \right\} \frac{T_{n2}}{T_{n1}}. \quad (27)$$

Die Größen  $T_{n,k}$  bezeichnen die Lebensdauer eines Niveaus mit der Hauptquantenzahl  $n$  und der Nebenquantenzahl  $k$  und rühren von der Mittelung über die Funktionen (23) her. Wir verwenden die Abkürzung

$$v_r = \frac{v}{v_0} \quad (28)$$

mit  $v_0 = c \alpha$ , wo  $c$  die Lichtgeschwindigkeit und  $\alpha$  die Feinstrukturkonstante bezeichnen. Damit ergibt sich die Formel

$$\bar{c}_2 = \frac{2^4}{3} \cdot \frac{T_{n2}}{T_{n1}}. \quad (29)$$

Die zeitliche Abhängigkeit der Polarisation der BALMER-Serie infolge der unterschiedlichen Lebensdauer der verschiedenen Niveaus ist von

Bedeutung für die Untersuchung des reinen Abklingleuchtens. In diesem Fall entspricht die Polarisation im Abstand  $d$  hinter der Kathode dem zeitlichen Mittelwert des Intervalls  $t_d \rightarrow \infty$ , wo  $t_d$  durch die Beziehung  $t_d = d/v$  definiert ist. Man rechnet leicht nach, daß für die Polarisation des Abklingleuchtens im Abstand  $d$  hinter der Kathode wiederum die Formel (25 d) gilt, wo allerdings in diesem Fall an die Stelle von  $\bar{c}_2$  die Größe

$$\bar{c}_2 = \frac{2^4}{3 \cdot v^2} \frac{T_{n2}}{T_{n1}} \left( \frac{1}{I_{n2}} - \frac{1}{I_{n1}} \right) \frac{1}{v_0 \cdot v_f} \quad (30)$$

trifft. Die Polarisation des Abklingleuchtens wird damit abhängig vom Abstand hinter der Kathode.

### Zusammenfassung.

Hauptserie:	$A^P_H = \frac{2}{\mathcal{H}_1},$	}	(25)
I. Nebenserie:	$A^P_I = \frac{16 + 36 \mathcal{H}_1}{4 + 18 \mathcal{H}_1 + 9 \mathcal{H}_2},$		
II. Nebenserie:	$A^P_{II} = 1,$		
BALMER-Serie:	$A^P_B = \frac{300 + (16 + 3 \mathcal{H}_1) \bar{c}_2}{150 \mathcal{H}_1 + (4 + 18 \mathcal{H}_1 + 9 \mathcal{H}_2) \bar{c}_2}.$		

## § 2. Anregungspolarisation durch neutrale Atome (B).

Die Wahrscheinlichkeit eines gleichzeitigen Überganges zweier Atome aus ihrem Grundzustand in den Zustand  $\psi$  bzw.  $\chi$  infolge ihrer gegenseitigen Wechselwirkung wird durch die Formel [I, § 3, (34)]

$$w_{k_1 k_2} = k_{12}^2 \mathcal{H}_{1m} M_{k_1 0}^2 \cdot |M_{k_2 0}|^2 \quad (31)$$

beschrieben. Wollte man die Polarisation des Lichtes berechnen, dessen Anregung auf derartige Stöße zweier neutraler Atome zurückzuführen ist, so müßte man die Besetzungswahrscheinlichkeiten im Atom 1 an Hand der Formel

$$w_{k_1} = \sum_{k_2} w_{k_1 k_2} \quad (32)$$

berechnen. Man sieht sofort, daß eine Auswertung der Summe auf unüberwindliche Schwierigkeiten stößt, da die Anwendung von Summensätzen wegen der Faktoren  $\mathcal{H}_{1m}$  nicht möglich ist. Wir wollen daher die Polarisation des Atoms 1 bei vorgegebener Veränderung des Atoms 2 berechnen. Hierdurch werden wir in die Lage gesetzt, den Einfluß dieser Anregungsprozesse abzuschätzen. Wir können uns mit diesem Verfahren um so mehr begnügen, als neutrale Atome ohne eigene Zustandsänderung unter den von uns betrachteten Bedingungen entsprechend I, § 3 nur in höherer Näherung zur Anregung beitragen, während die



Anregungen mit gleichzeitiger Zustandsänderung beider Atome nur von untergeordneter Bedeutung sind.

Die Gl. [I, § 3, (34), (36)] lassen erkennen, daß der Einfluß einer bestimmten Zustandsänderung des Atoms 2 auf die Polarisation des Atoms 1 formelmäßig nur durch das Glied  $\mathcal{H}_{1m_2}$  seinen Ausdruck findet. Ist  $\Delta m_2$  für die Zustandsänderung des Atoms 2 gegeben, so läßt sich dementsprechend die Polarisation des vom Atom 1 ausgestrahlten Lichtes aus den Formeln des § 1 entnehmen, indem man jeweils die Größen  $2 \cdot \mathcal{H}_r$  durch  $\mathcal{H}_{|\Delta m_2+r|} + \mathcal{H}_{|\Delta m_2-r|}$  ersetzt.

Erfolgt die Anregung des Atoms 1 durch ein neutrales Atom 2, das gleichzeitig eine eigene Zustandsänderung erfährt, die mit einer Änderung  $\Delta m_2$  der magnetischen Quantenzahl verbunden ist, so ergeben sich die Formeln

$$\left. \begin{aligned} \text{Hauptserie: } {}_B P_H &= 4 \cdot \frac{\mathcal{H}_{|\Delta m_2|}}{\mathcal{H}_{|\Delta m_2 \pm 1|}}, \\ \text{I. Nebenserie: } {}_B P_I &= \frac{32 \mathcal{H}_{|\Delta m_2|} + 30 \mathcal{H}_{|\Delta m_2 \pm 1|}}{8 \cdot \mathcal{H}_{|\Delta m_2|} + 18 \mathcal{H}_{|\Delta m_2 \pm 1|} + 9 \mathcal{H}_{|\Delta m_2 \pm 2|}}, \\ \text{II. Nebenserie: } {}_B P_{II} &= 1, \\ \text{BALMER-Serie: } {}_B P_B &= \frac{600 \mathcal{H}_{|\Delta m_2|} + \bar{c}_2 \{32 \mathcal{H}_{|\Delta m_2|} + 36 \mathcal{H}_{|\Delta m_2 \pm 1|}\}}{150 \mathcal{H}_{|\Delta m_2 \pm 1|} + \bar{c}_2 \{8 \mathcal{H}_{|\Delta m_2|} + 18 \mathcal{H}_{|\Delta m_2 \pm 1|} + 9 \mathcal{H}_{|\Delta m_2 \pm 2|}\}}. \end{aligned} \right\} (33)$$

### § 3. Die Polarisationsverhältnisse

#### unter Berücksichtigung polarisierender Stöße geladener Teilchen und neutraler artfremder Atome (C).

Der wesentliche Unterschied aller folgenden gegenüber den vorangegangenen Prozessen besteht in der Annahme einer erneuten Störung zwischen Anregung und Lichtaussendung. Dies hat zur Folge, daß die zeitliche Veränderung der Besetzungswahrscheinlichkeiten nicht mehr ausschließlich durch das Abklingen bestimmt ist, sondern von der weiteren Störung abhängig wird. Für unseren Fall ist zunächst zu bemerken, daß die Passage der neutralen artfremden Atome, wie bereits in I gezeigt wurde, ohne Bedeutung ist. Der Einfluß der polarisierenden Stöße geladener Partikel wird durch die Ergebnisse I, § 4 erfaßt. Benutzt man die dort gegebenen Bezeichnungen, so erhält man unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Abklingen für die Zeitabhängigkeit der entarteten Niveaus eines Alkaliatoms das Gleichungssystem

$$\left. \begin{aligned} w_0(t) &= \frac{1}{3} e^{-\frac{t}{T_{n2}}} \{ \xi_0 (1 - e^{-3T_0 t}) + w_0^0 (1 + 2 \cdot e^{-3T_0 t}) \}, \\ v(t) &= v^0 e^{-\frac{t}{T_{n2}}}, \\ \xi(t) &= \frac{2}{3} e^{-\frac{t}{T_{n2}}} \{ \xi_0 (1 - \frac{1}{2} e^{-3T_0 t}) + w_0^0 (1 - e^{-3T_0 t}) \} \end{aligned} \right\} (34)$$

mit

$$w_0^0 = w_0(0), \quad v = w_{+1} + w_{-1}, \quad \xi = w_{+2} + w_{-2}. \quad (35)$$

Wie diese Formeln unmittelbar erkennen lassen, ist der Einfluß der polarisierenden Stöße für die Hauptserie und die II. Nebenserie der Alkalien ohne Bedeutung.

Die Polarisation der I. Nebenserie wird dagegen zeitabhängig. Berechnet man die Größen  $\bar{w}_0$ ,  $\bar{v}$  und  $\bar{\xi}$  an Hand der Gl. (34), so ergibt sich für den meßbaren Mittelwert

$$cP_1 = \frac{w_0^0 \cdot 8 \cdot (1 + S) + v^0 \cdot 6 \cdot (1 + 3S) + \xi_0 \cdot 8 \cdot S}{w_0^0 \cdot 2 \cdot \frac{1}{1+7S} + v^0 \cdot 3 \cdot \frac{1}{1+3S} + \xi_0 \cdot 4 \cdot \frac{1}{1+3S}} \quad (36)$$

wo

$$S = \Gamma_0 T_{n2} \quad (37)$$

ein Maß für die Störung während der mittleren Lebensdauer ist.

Hier und im folgenden setzen wir für den Anregungsmechanismus stets den Fall A voraus. Die Anregungsvorgänge B brauchen aus den bereits erwähnten Gründen nicht mehr diskutiert zu werden. Dann gilt:

$$w_0^0 \sim \frac{1}{45}, \quad v^0 \sim \frac{\mathcal{H}_1}{15}, \quad \xi_0^0 \sim \frac{\mathcal{H}_2}{60} \quad (38)$$

und es ergibt sich

$$cP_1 = \frac{16(1+S) + 36\mathcal{H}_1(1+3S) + 24\mathcal{H}_2S}{4(1+7S) + 18\mathcal{H}_1(1+3S) + 9\mathcal{H}_2(1+\frac{1}{3}S)} \quad (39a)$$

Der Vergleich mit Formel (25), § 1 zeigt unmittelbar, daß mit abnehmender Zahl der polarisierenden Stöße (bzw. mit abnehmender Lebensdauer) die Polarisation wieder in die Anregungspolarisation übergeht, während mit wachsender Zahl der polarisierenden Stöße eine bestimmte Grenzpolarisation erreicht wird.

Für die BALMER-Serie ist, wie bereits in I, § 4 erwähnt wurde, eine allgemeine Behandlung nicht mehr möglich. Wir behandeln daher die beiden für die Anwendungen wesentlichen Grenzfälle, woraus sich Rückschlüsse auf das Verhalten in dem Zwischenbereich ziehen lassen. Nach Gl. I (72) ist die Veränderung der Besetzungswahrscheinlichkeiten des Niveaus  $n$  des  $H$ -Atoms durch polarisierende Übergänge wie folgt bestimmt

$$\left. \begin{aligned} \frac{dw_{nl}}{dt} = & D_{1,1}(w_{1,1} - w_{nl}) + D_{1,-1}(w_{1,-1} - w_{nl}) + \\ & + D_{-1,1}(w_{-1,1} - w_{nl}) + D_{-1,-1}(w_{-1,-1} - w_{nl}) - \frac{w_{nl}}{T_{nl}} \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

Das Glied  $-\frac{w_{nl}}{T_{nl}}$  trägt der Abklingung Rechnung. Aus (40) ergeben sich 2 Gleichungssysteme mit den in I, § 4 beschriebenen Eigenschaften. Die beiden uns interessierenden Fälle sollen dadurch ausgezeichnet

sein, daß für alle Zustände des betrachteten Gleichungssystems entweder die ersten 4 Glieder der Gl. (40) gegenüber dem letzten oder aber das letzte Glied gegenüber den ersten vier zu vernachlässigen ist.

Im ersten Fall erfolgt die Abklingung gemessen an der durch die polarisierenden Einflüsse bedingten Änderungsgeschwindigkeit der Besetzungswahrscheinlichkeiten so schnell, daß die polarisierenden Einflüsse ohne Bedeutung bleiben. Die gemessene Polarisation wird dann durch die in den vorigen Abschnitten behandelte Anregungspolarisation beschrieben.

Die Annahme des zweiten Falles dagegen führt zur Grenzpolarisation. Unter diesen Umständen stellt die polarisierende Wirkung der geladenen Teilchen den ihr entsprechenden Endzustand in einer Zeit her, die klein ist gegenüber der kleinsten mittleren Lebensdauer der in dem entarteten Niveau erhaltenen Zustände. Wie in I, § 4 gezeigt wurde, entspricht dieser Endzustand einer gleichmäßigen Verteilung der gesamten Besetzungswahrscheinlichkeit auf alle Zustände der untereinander in Verbindung stehenden Niveaus. Unter den obigen Voraussetzungen ist dieser Zustand der Gleichverteilung für die zusammengehörigen Niveaus der Gleichungssysteme I und II während der ganzen Abklingdauer angenähert realisiert. Bezeichnen wir die gesamte Besetzung des Systems I mit  $\eta_I$  und die entsprechende Größe des Systems II mit  $\eta_{II}$ , so ergibt sich durch Addition der Gl. (40) für die zeitliche Abhängigkeit

$$\frac{d\eta_I}{dt} = -\frac{\eta_I}{T_I}, \quad \frac{d\eta_{II}}{dt} = -\frac{\eta_{II}}{T_{II}}, \quad (41)$$

wo  $T_I$  und  $T_{II}$  durch die Gleichungen

$$\frac{1}{T_I} = \frac{2}{n(n+1)} \sum_{l=0}^{n-1} l \frac{l+1}{T_l}; \quad \frac{1}{T_{II}} = \frac{2}{n(n-1)} \sum_{l=0}^{n-1} l \frac{l}{T_l} \quad (42)$$

bestimmt sind. Für die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Niveaus gilt also in diesem Fall

$$I w_{jk} = \frac{2 \cdot \eta_I^0}{n \cdot (n+1)} e^{-\frac{t}{T_I}}, \quad II w_{jk} = \frac{2 \eta_{II}^0}{n(n-1)} e^{-\frac{t}{T_{II}}}, \quad (43)$$

oder über die Zeit gemittelt

$$I \bar{w}_{jk} = \frac{2 \eta_I^0 T_I}{n(n+1)}, \quad II \bar{w}_{jk} = \frac{2 \eta_{II}^0 T_{II}}{n(n-1)}. \quad (44)$$

Führen wir diese Größen in Gl. (13) ein, so ergibt sich unter Verwendung der im Anhang zusammengestellten Formeln

$$cP_B = \frac{II \bar{w} \cdot \frac{1}{3} + I \bar{w} \cdot b_2 \cdot \frac{1}{15} + II \bar{w} \cdot b_2 \cdot \frac{6}{15} + I \bar{w} \cdot b_0 \cdot \frac{1}{3}}{I \bar{w} \cdot \frac{1}{3} + I \bar{w} \cdot b_2 \cdot \frac{2}{5} + II \bar{w} \cdot b_2 \cdot \frac{1}{5} + I \bar{w} \cdot b_2 \cdot \frac{1}{15} + I \bar{w} \cdot b_0 \cdot \frac{1}{3}}, \quad (45)$$

wo die Faktoren  $b_0$  und  $b_2$  durch die Beziehungen

$$b_0 = \frac{n^2}{12(n^2 - 1)}, \quad b_2 = \frac{4 \cdot n^2}{3 \cdot (n^2 - 4)} \quad (46)$$

bestimmt sind. An Hand von I, (27) berechnet man für die Größen  $\eta_{II}^0$  und  $\eta_{II}^0$  wiederum unter Verwendung des Anhangs die Formeln

$$\eta_{II}^0 \sim 60 \cdot \mathcal{H}_1 + a_2 (4 + 3 \mathcal{H}_2) \quad (47)$$

und

$$\eta_{II}^0 \sim 60 + 12 \cdot a_2 \cdot \mathcal{H}_1 \quad (48) \quad \text{mit} \quad a_2 = 4 \cdot \frac{n^2 - 4}{n^2 \cdot (v_p)^2}. \quad (49)$$

Führen wir die Werte für  $_{I\bar{w}}$  und  $_{II\bar{w}}$  aus den Gl. (44) in (45) ein, so ergibt sich schließlich für die Grenzpolarisation der BALMER-Serie

$$cP_B = \frac{cP_L(10 + 12b_2) + 10b_0 + 8b_2}{cP_L \cdot 6 \cdot b_2 + 10 + 10b_0 + 14b_2} \quad (39b)$$

mit

$$cP_L = \frac{60 + 12 \cdot a_2 \cdot \mathcal{H}_1}{60 \mathcal{H}_1 + a_2 (4 + 3 \mathcal{H}_2)} \cdot \frac{\sum_{l=0}^{n-1} \frac{l+1}{l} T_{nl}}{\sum_{l=0}^{n-1} \frac{l}{l} I_{nl}}. \quad (50)$$

Es ist bemerkenswert, daß die hier als Abkürzung verwendete Größe  $cP_I$  mit der Grenzpolarisation der LYMAN-Serie identisch ist.

#### Zusammenfassung.

$$\left. \begin{array}{ll} \text{Hauptserie:} & cP_H = {}_A P_H, \\ \text{II. Nebenserie:} & cP_{II} = {}_A P_{II}, \\ \text{I. Nebenserie:} & cP_I = \frac{16(1+S) + 36\mathcal{H}_1(1+3S) + 24 \cdot \mathcal{H}_2 \cdot S}{4(1+7S) + 18\mathcal{H}_1(1+3S) + 9 \cdot \mathcal{H}_2 \cdot (1+\frac{1}{3}S)}, \\ \text{BALMER-Serie:} & cP_B = \frac{cP_L(10 + 12b_2) + 10b_0 + 8b_2}{cP_L \cdot 6 \cdot b_2 + 10 + 10b_0 + 14b_2}, \\ S \text{ s. (37); } b_0, b_2 \text{ s. (46); } cP_L \text{ s. (50).} \end{array} \right\} \quad (39)$$

#### § 4. Die Polarisationsverhältnisse unter dem Einfluß polarisierender Stöße geladener Teilchen und gleichartiger neutraler Atome (D).

Die nach dem Anregungsprozeß bis zum Augenblick der Lichtausstrahlung passierenden Atome werden im Gegensatz zum vorigen Abschnitt als artgleich vorausgesetzt. Für diesen Fall sind die Ergebnisse aus I, § 5 maßgebend. Wie dort bewiesen wurde, kann die Wirkung des Vorbeiganges unangeregter gleichartiger Atome durch die Gleichungen

$$\frac{dw_{n,1,\pm 1}}{dt} = -\Gamma_{\pm 1, \mp 1} w_{n,1,\pm 1}, \quad \frac{dw_{n,2,\pm 2}}{dt} = -\Gamma_{\pm 2, \mp 2} w_{n,2,\pm 2} \quad (51)$$

beschrieben werden.



Betrachten wir zunächst den Fall der Alkalien, so ist das Licht der II. Nebenserie wiederum unpolarisiert.

Auf die Polarisation der Hauptserienlinien üben die polarisierenden Stöße geladener Teilchen, wie bereits erwähnt wurde, keinen Einfluß aus. Die „polarisierenden“ Stöße der artgleichen Atome dagegen bedingen eine Veränderung der Verhältnisse, die sich am einfachsten durch eine verschiedene Abklingdauer der Niveaus mit unterschiedlicher magnetischer Quantenzahl erfassen läßt. Es ergibt sich ohne weitere Rechnung

$${}_D P_H = {}_A P_H \frac{T_{n1}}{T'_{n1}} \quad (52) \quad \text{mit} \quad \frac{1}{T'_{n1}} = \frac{1}{T_{n1}} + \Gamma_{\pm 1, \mp 1}. \quad (53)$$

Hieraus folgt:

$${}_D P_H = {}_A P_H (1 + S_1) \quad (54a) \quad \text{mit} \quad S_1 = \Gamma_{\pm 1, \mp 1} \cdot T_{n1}, \quad (55)$$

$S_1$  gibt wiederum ein Maß für den Einfluß der gleichartigen Atome an.

Für die Polarisation der I. Nebenserie führt eine Lösung des allgemeinen Problems zu sehr unübersichtlichen Formeln. Wir behandeln daher auch hier die beiden Grenzfälle einer schwachen ( $N_e \rightarrow 0$ ) bzw. starken ( $N_e \rightarrow \infty$ ) gleichzeitigen Einwirkung durch geladene Teilchen. Die entsprechenden Formeln ergeben sich aus den Gl. (25) bzw. (39) unter Berücksichtigung der veränderten Abklingung der Niveaus  $m = \pm 2$ . Für den Fall ( $N_e \rightarrow 0$ ) gilt

$${}_D P_1 = \frac{16 + 36 \mathcal{H}_1}{4 + 18 \mathcal{H}_1 + 9 \mathcal{H}_2 / (1 + S_2)} \quad (54b) \quad \text{mit} \quad S_2 = \Gamma_{\pm 2, \mp 2} \cdot T_{n2}. \quad (56)$$

Führt man an Hand der Formel (41a) den Grenzübergang  $N_e \rightarrow \infty$  aus und berücksichtigt, daß die Abklingung der einzelnen Niveaus von  $\xi$  und  $\omega_0$  nicht durch den für das Niveau  $l = 2$  gültigen Wert  $T_{n2}$  sondern durch die Größe

$$\frac{1}{T''_{n2}} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{T_{n2}} + \frac{2}{T'_{n2}} \right) = \frac{1}{T_{n2}} \frac{3 + 2 S_2}{3} \quad (57)$$

bestimmt ist, so findet man aus der Gl. (41a) die Formel

$${}_D P'_1 = \frac{48 + 108 \mathcal{H}_1 (3 + 2 S_2) + 72 \mathcal{H}_2}{84 + 54 \mathcal{H}_1 (3 + 2 S_2) + 63 \mathcal{H}_2}. \quad (54c)$$

Der Apostroph unterscheidet den Grenzfall ( $N_e \rightarrow \infty$ ) von dem Fall ( $N_e \rightarrow 0$ ).

Für die BALMER-Serie gelten im Fall ( $N_e \rightarrow 0$ ) zunächst wieder die Formeln des § 1. Dabei ist jedoch nunmehr die veränderte Abklingung der Zustände  $l = 2, m = \pm 2$  und  $l = 1, m = \pm 1$  infolge der Passage der gleichartigen Teilchen zu berücksichtigen. Dann ergibt sich aus Gl. (25d) für die Polarisation der BALMER-Serie

$${}_D P_B = \frac{300 + \bar{c}_2 (16 + 36 \mathcal{H}_1)}{150 \mathcal{H}_1 / (1 + S_1) + \bar{c}_2 \{4 + 18 \mathcal{H}_1 + 9 \mathcal{H}_2 / (1 + S_2)\}}. \quad (54d)$$

Ist dagegen im Grenzfall ( $N_e \rightarrow \infty$ ) der Einfluß der geladenen Partikel bedeutend, so bleiben zur Bestimmung der Polarisierung der BALMER-Serie alle Berechnungen von § 3 erhalten. Die neuen Formeln unterscheiden sich lediglich durch die Werte von  $T_I$  und  $T_{II}$ . Während nämlich dort die Definitionsgleichungen

$$\frac{1}{T_I} = \frac{2}{n \cdot (n+1)} \sum_0^{n-1} l \frac{l+1}{T_{nl}}; \quad \frac{1}{T_{II}} = \frac{2}{n(n-1)} \sum_0^{n-1} l \frac{l}{T_{nl}} \quad (58)$$

galten, lauten die Beziehungen in diesem Fall

$$\left. \begin{aligned} \frac{n \cdot (n+1)}{2 \cdot T'_I} &= \frac{1}{T_{n0}} + \frac{2}{T'_{n1}} + \frac{3}{T'_{n2}} + \sum_3^{n-1} l \frac{l+1}{T_{nl}}, \\ \frac{n \cdot (n-1)}{2 \cdot T'_{II}} &= \frac{1}{T'_{n1}} + \frac{2}{T'_{n2}} + \sum_3^{n-1} l \frac{l}{T_{nl}}. \end{aligned} \right\} \quad (59)$$

Benutzen wir an Stelle der Abkürzung (50) in (39b) die Größe

$${}_D P'_L = c P_L \frac{T_I \cdot T'_{II}}{T_{II} \cdot T'_I}, \quad (60)$$

so bleibt die Formel (39b) für die Grenzpolarisierung der BALMER-Serie erhalten und es gilt

$${}_D P'_B = \frac{{}_D P'_L (10 + 12 b_2) + 10 b_0 + 8 b_2}{{}_D P'_L \cdot 6 \cdot b_2 + 10 + 10 b_0 + 14 b_2}. \quad (54e)$$

*Zusammenfassung.*

( $N_e \rightarrow 0$ ):

Hauptserie:  ${}_D P_H = {}_A P_H (1 + S_1),$

I. Nebenserie:  ${}_D P_I = \frac{16 + 36 \mathcal{H}_1}{4 + 18 \mathcal{H}_1 + 9 \mathcal{H}_2 / (1 + S_2)},$

BALMER-Serie:  ${}_D P_B = \frac{300 + \bar{c}_2 (16 + 36 \mathcal{H}_1)}{150 \mathcal{H}_1 / (1 + S_1) + \bar{c}_2 \{4 + 18 \mathcal{H}_1 + 9 \mathcal{H}_2 / (1 + S_2)\}}, \quad (54)$

( $N_e \rightarrow \infty$ ):

I. Nebenserie:  ${}_D P'_I = \frac{48 + 108 \mathcal{H}_1 (3 + 2 S_2) + 72 \mathcal{H}_2}{84 + 54 \mathcal{H}_1 (3 + 2 S_2) + 63 \mathcal{H}_2},$

BALMER-Serie:  ${}_D P'_B = \frac{{}_D P'_L (10 + 12 b_2) + 10 b_0 + 8 b_2}{{}_D P'_L \cdot 6 \cdot b_2 + 10 + 10 b_0 + 14 b_2},$

$S_1$  s. (55);  $S_2$  s. (56);  $b_0, b_2$  s. (46);  $\bar{c}_2$  s. (29);  ${}_D P'_L$  s. (60).

## § 5. Diskussion und Vergleich der theoretischen Ergebnisse mit den Experimenten.

Bei der Berechnung der Polarisationserscheinungen in den vorangegangenen Paragraphen wurde die Mittelung über den Stoßparameter

der Anregungsfunktion bis zu einer gewissen unteren Grenze  $R$  durchgeführt. Dieses Verfahren findet seine Begründung in der Tatsache, daß bei zentralen Stößen schneller Teilchen, d.h. bei kleinem Stoßparameter nach den klassischen Untersuchungen von BOHR und den quantenmechanischen Berechnungen von BORN die Anregung der niederen Energieniveaus sehr unwahrscheinlich wird. Im einzelnen fällt die Anregungswahrscheinlichkeit der Niveaus mit kleiner Anregungsenergie schon bei größeren Werten des Stoßparameters ab, als diejenige der Energieniveaus mit größerer Anregungsenergie. Das oben angeführte Verfahren ersetzt diesen mehr oder weniger steilen Übergang zu dem Wert Null durch einen unstetigen Sprung an der Stelle  $R$ . Für  $R$  können wir Grenzen angeben, zwischen denen die Werte für alle Energieniveaus liegen müssen. Da die Polarisationserscheinungen gegenüber Schwankungen des Stoßparameters nicht allzu empfindlich sind, ist es möglich, die Polarisationswerte nicht nur in Schranken einzuschließen, sondern bei entsprechender Zuordnung der Grenzen auch ihre Abhängigkeit von der Seriennummer zu bestimmen. Durch dieses Verfahren ersetzen wir die mühsame Untersuchung aller Linien einer Serie durch die Berechnung der langwelligsten Linie und einer Linie an der Seriengrenze.

Nach den Vorstellungen BOHRs und den Ergebnissen der quantenmechanischen Rechnung ist unter einem „harten“ oder „zentralen“ Stoß im oben erwähnten Sinn ein Stoß zu verstehen, bei dem während der wesentlichen Störung das Atomelektron praktisch als frei betrachtet werden kann. Dies ist immer dann der Fall, wenn die Störungsenergie den Betrag der Bindungsenergie während des Stoßes beträchtlich überschreitet, d.h. wenn der Stoßparameter  $\varrho_q$  Werte von der Größe  $\overline{r_{00}}$  annimmt, wenn  $\overline{r_{00}}$  den mittleren Abstand des Leuchtelektrons im Grundzustand bezeichnet. Für diesen Fall wird die Anregung aller diskreten Energieniveaus außerordentlich unwahrscheinlich und wir erhalten für  $R$  die Bedingung

$$R \geq \overline{r_{00}} + \overline{r_s} = R_g, \quad (61)$$

wenn  $\overline{r_s}$  den mittleren Abstand des Leuchtelektrons der stoßenden Partikel kennzeichnet.

Andererseits ergeben die in I durchgeführten Rechnungen innerhalb ihres Gültigkeitsbereiches ein monotonen Anwachsen der Anregungswahrscheinlichkeit mit abnehmendem Stoßparameter, so daß  $R$  der Bedingung

$$R \leq R_0 \quad (62)$$

genügen muß, wenn  $R_0$  die Gültigkeitsgrenze der in I durchgeführten Berechnungen charakterisiert. Die Bestimmung der Größe  $R_0$  muß für die verschiedenen Atome jeweils einzeln vorgenommen werden, macht

jedoch keine besonderen Schwierigkeiten. Sie ergibt sich aus der Bedingung, daß für den nicht zu vernachlässigenden Anteil des Integrals [I, (21), (33)] die Bedingung  $\varrho \leq \varrho_q$  erfüllt sein muß.

Setzen wir entsprechend den oben entwickelten Vorstellungen die Größen  $R_0$  und  $R_g$  in die Formeln (25), (33), (39) und (54) ein, so können die Polarisationswerte unter Verwendung der Tabellenwerke berechnet werden.

Anschließend sollen die Ergebnisse für die einzelnen Serien besprochen und mit den Experimenten verglichen werden. Bei der großen Zahl der vorliegenden Untersuchungen und der Beschränkung der theoretischen Voraussetzungen können wir natürlich nicht alle Messungen berücksichtigen, sondern wir werden aus dem vorliegenden Material diejenigen Experimente auswählen, die die Abhängigkeit der Polarisation von den Versuchsparametern am besten beschreiben und bei denen die Verhältnisse durch die von uns besprochenen Elementarprozesse bedingt sind. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die im Vorgang gegebene Theorie für die in die Berechnung eingehenden Parameter eindeutige Werte voraussetzt. Innerhalb des Kanalstrahles gehorchen diese Größen jedoch gewissen Verteilungsfunktionen, so daß eine neue Mittelung erforderlich wäre, wobei noch hinzukommt, daß jene Verteilungsfunktionen in Abhängigkeit von den Versuchsdaten nicht allgemein bekannt sind. Die Diskussion der Experimente muß sich aus diesem Grunde auf die wesentlichen Punkte beschränken.

Es erfolgt jeweils zunächst eine kurze Darstellung der theoretischen Erwartungen (T) und anschließend die Diskussion des experimentellen Materials (D). Die einzelnen Serien folgen nach der steigenden Mannigfaltigkeit ihrer Polarisationserscheinungen geordnet.

## II. Nebenserie.

T) Das Licht aller Linien der II. Nebenserie ist unpolarisiert. Diese Aussage gilt unabhängig von der speziellen Art der Anregung und irgendwelchen polarisierenden Einflüssen. Sie behält also ihre Gültigkeit auch für die Linien der Triplettssysteme, für die die Untersuchungen im Teil I im allgemeinen nicht mehr brauchbar sind. Ausgeschlossen ist dabei die dauernde Einwirkung einer äußeren Störung, die zu einer Aufhebung der Richtungsentartung führt. Die Linien der II. Nebenserie eignen sich besonders als Basislinien zur Beurteilung der Apparatureinflüsse.

D) Messungen der Polarisation an den Linien 4713 und 4121 der scharfen Ortho-He-Nebenserie wurden von STARK und SCHÖN [2] durchgeführt. Die beiden untersuchten Serienglieder erweisen sich als nahezu unpolarisiert. Dies gilt im besonderen Maße für die Linie 4121. Den Messungen liegen unpolarisierte Stickstoffbanden als Basislinien zugrunde.



*Hauptserie.*

T) Aus der Fig. 1, die die Polarisation der Hauptserienlinien als Funktion der Größe  $R' = R/\lambda$  wiedergibt und aus den Ergebnissen der §§ 1 bis 4 liest man für die Polarisationsverhältnisse bei der Hauptserie folgende Gesetzmäßigkeiten ab:

Die Anregungspolarisation der Hauptserienlinien nimmt bei der Anregung durch eine geladene Partikel mit wachsender Geschwindigkeit ab und geht von Längs ( $P > 1$ )- zu Quer ( $P < 1$ )-Polarisation über. Ist das stoßende Teilchen ein Ion, so nimmt die Polarisation mit zunehmender Ordnungszahl des stoßenden Atoms zu. Erfolgt die Anregung

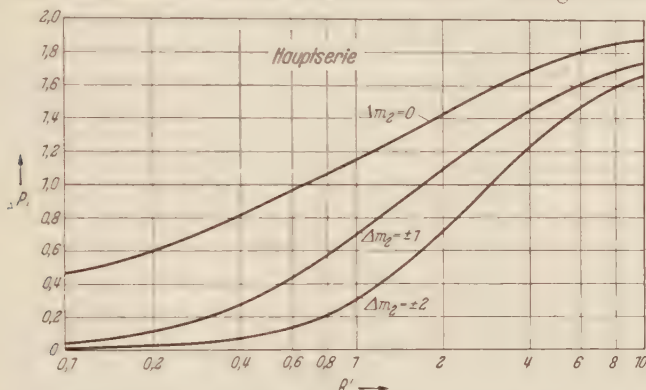


Fig. 1. Anregungspolarisation der Hauptserienlinien beim Stoß eines Elementarteilchens bzw. eines Atoms mit verschiedener Änderung der magnetischen Quantenzahl  $\Delta m_2$ .

durch ein neutrales Atom mit eigener Zustandsänderung, so ist für das gleiche Niveau die Polarisation um so kleiner, je größer die Änderung der magnetischen Quantenzahl des stoßenden Atoms ist. Die polarisierenden Stöße geladener Teilchen und artfremder neutraler Atome üben keinen Einfluß auf die Polarisationsverhältnisse aus. Die Passagen gleichartiger Partikel bedingen dagegen für alle Linien der Hauptserie eine Erhöhung des Polarisationswertes. Dabei nimmt, wie eine nähere Untersuchung zeigt, der Einfluß mit wachsender Hauptquantenzahl ab. Die Veränderung der Polarisation mit der Seriennummer hängt von den speziellen Eigenschaften des beobachteten Atoms ab.

D) Die Besprechung der wenigen vorliegenden experimentellen Ergebnisse erfolgt zweckmäßig zusammen mit der I. Nebenserie.

*I. Nebenserie.*

T) Aus den Kurven der Fig. 2 und den Ergebnissen der §§ 1 bis 4 ergibt sich für die Polarisation der I. Nebenserie:

Erfolgt die Anregung des Lichtes durch ein geladenes Elementarteilchen oder Ion, so gelten bezüglich der Spannungs- und Serienabhängigkeit, sowie des Einflusses der Zustandsänderung und der

Ordnungszahl des stoßenden Atoms qualitativ die bei der Hauptserie gefundenen Gesetzmäßigkeiten. Die Passage geladener Partikel während der Verweilzeit bewirkt jedoch hier im Gegensatz zur Hauptserie eine Veränderung der Anregungspolarisation. Und zwar führt sie in dem Gebiet innerhalb dessen unsere Betrachtungen eine brauchbare Näherung darstellen, zu einer Erhöhung des Polarisationswertes, so, daß sich in dem gesamten Bereich eine nur schwach veränderliche Längspolarisation ergibt. Der Einfluß nimmt mit wachsender Dichte der geladenen Teilchen, Lebensdauer und Hauptquantenzahl zu, während er mit

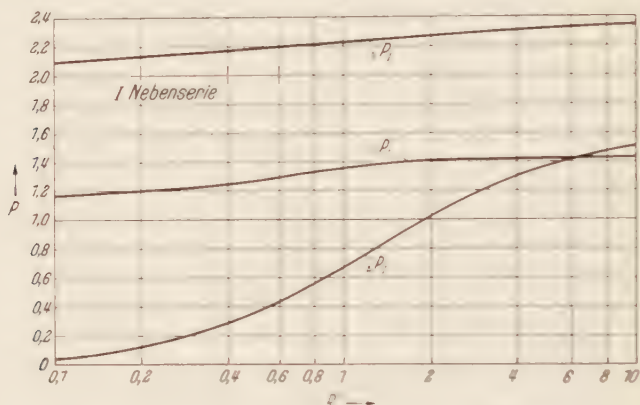


Fig. 2. Anregungs- und Grenzpolarisationen der I. Nebenserie.

zunehmender Geschwindigkeit abnimmt. Enthält der das Atom passierende Teilchenstrom neben geladenen Partikeln auch neutrale artfremde und gleichartige Atome, so verändern die artfremden Atome die Polarisation nicht. Die artgleichen Atome dagegen bewirken in jedem Fall eine Erhöhung des Polarisationswertes, die um so größer ist, je größer die Dichte der Teilchen und die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes ist.

D) Es liegen nur wenige Polarisationsmessungen an Haupt- und I. Nebenserienlinien vor.

Eine Messung für die Linie 6708 des Lithiums bei 12 bis 14 kV und einem He-Druck von 0,14 mm Hg im Beobachtungsraum liefert den  $P$ -Wert 0,8, während bei der gleichen Entladespannung und einem H-Druck von 0,16 mm Hg für die Natriumlinie 5889,96 der Wert 0,67 gemessen wurde [3]. Beide Zahlenwerte sind jedoch sehr unsicher, da die Autoren die Polarisationswerte zur Ausschaltung der Apparatureinflüsse auf die Polarisation des Lichtes der ruhenden Teilchen bezogen haben, die sie als unpolarisiert voraussetzen. Diese Intensität zeigt jedoch sowohl nach unseren theoretischen Erwartungen, als auch nach den experimentellen Untersuchungen [4] eine nicht unbeträchtliche Polari-

sation, so daß die gemessenen Werte eine gewisse Unsicherheit besitzen. Für die Para-He-Hauptserienlinie 5016 wurden 2 Untersuchungen bei einer Entladespannung von 16 kV und einem H-Druck im Beobachtungsraum von 0,08 mm Hg und 0,16 mm Hg durchgeführt. Die Ergebnisse scheinen auf eine Abnahme der Polarisierung mit wachsendem Druck hinzuweisen, jedoch ist dies keineswegs sicher.

Eine Messung an der Lithium-Nebenserienlinie 7603 liefert bei den oben angeführten experimentellen Daten den Wert 0,94 und ist ebenfalls mit der erwähnten Unsicherheit behaftet [3].

Bei den Linien der I. Para-He-Nebenserie zeigt sich unter den oben beschriebenen experimentellen Bedingungen mit wachsendem Druck zunächst eine Zunahme und bei höheren Druckbereichen wieder eine Abnahme der Polarisierung. Für alle gemessenen Druckwerte ergibt sich eindeutig eine Abnahme des  $P$ -Wertes mit wachsender Seriennummer [2].

Druck · [mm Hg]	4922	4388	4144
0,03	1,38	1,37	1,23
0,08	1,42	1,42	1,27
0,16	1,20	1,11	1,10

(63)

Um den Vergleich zwischen Theorie und Experiment zu ermöglichen, berechnen wir die oben definierten Größen  $R'_0$  und  $R'_g$ , indem wir bei den Alkalien die Wasserstoffeigenfunktionen unter Verwendung einer aus der Ionisationsspannung berechneten effektiven Kernladung benutzen. Dieses Verfahren ist, wie der Vergleich der von MAZUMDER [5] gegebenen Berechnungen mit den experimentellen Zahlenwerten zeigt, günstiger, als die Einführung einer effektiven Quantenzahl. Für den Grundzustand des Heliums verwenden wir die nach der RITZschen Variationsmethode berechnete effektive Kernladung  $Z^* = Z - 5/16$ . Es ergeben sich die Werte

$$\left. \begin{array}{ll} \text{Li: } R'_0 = 0,7/v_r, & R'_g = 1,1/v_r, \\ \text{Na: } R'_0 = 1,0/v_r, & R'_g = 1,5/v_r, \\ \text{He: } R'_0 = 1,6/v_r, & R'_g = 0,8/v_r. \end{array} \right\} \quad (64)$$

Eine quantitative Übereinstimmung der hieraus berechneten Werte mit den Experimenten ist bei der groben Annäherung der Eigenfunktionen nicht zu erwarten, zumal bei den benutzten Entladespannungen die Konvergenz des Näherungsverfahrens insbesondere für die Alkalien nicht allzu gut ist.

Bei der Bestimmung der Teilchengeschwindigkeit ist zu berücksichtigen, daß nach den Messungen von DÖPEL [6] und den Angaben von DASANNARACHYRA [7] die Geschwindigkeit der neutralen Komponente des Kanalstrahls nur etwa 68/100 der aus der Entladespannung

berechneten Maximalgeschwindigkeit beträgt. Damit erhält man die Beziehung

$$v = 0,3 \sqrt{\frac{U}{A}} 10^8 \text{ [cm/sec]}, \quad (65)$$

wo  $U$  die Spannung in kV und  $A$  das Atomgewicht bezeichnet.

Setzen wir die aus dieser Formel berechneten Geschwindigkeiten in (64) ein, so entnehmen wir aus den Fig. 1 und 2 im Vergleich mit der Tabelle (63), daß die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment bei Berücksichtigung der polarisierenden Stöße für die I. Para-He-Nebenserie leidlich gut ist. Die Abweichungen betragen etwa 20%. Für die Linien der Hauptserie und die Alkalien sind die Unterschiede beträchtlicher.

Aus den Formeln (64) folgt außerdem, daß die Polarisation der He-Linien mit wachsender Seriennummer abnimmt, während die Polarisation der Na- und Li-Linien mit wachsender Hauptquantenzahl zunimmt. An den Messungen für die Alkalien läßt sich die Richtigkeit dieser Behauptungen nicht prüfen. Dagegen bestätigen die Untersuchungen an den He-Nebenserienlinien eindeutig unsere theoretischen Erwartungen [s. (63)].

Bereits STARK vermutete auf Grund seiner Beobachtungen, daß die Zunahme der Polarisation der I. Nebenserie mit wachsendem Druck auf die Zunahme der Stöße geladener Teilchen zurückzuführen ist und daß die spätere Abnahme bei höherem Druck auf einen ihm unbekannten Einfluß hinwies. Auch diese Vorstellung ist in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis unserer Rechnung. Die Fig. 2 zeigt, daß der Polarisationswert in dem gesamten betrachteten Bereich mit wachsender Zahl der polarisierenden Stöße in der Tat ansteigt. Da die Abnahme bei höherem Druck sowohl bei der Haupt- als auch bei der Nebenserie auftritt, kann dieser Effekt weder von den polarisierenden Stößen neutraler Atome noch von denjenigen geladener Teilchen herrühren. Diese Erscheinung ist voraussichtlich auf die zunehmende Bedeutung der Kaskadenanregung bei höherem Druck zurückzuführen.

#### BALMER-Serie.

T) Die Polarisationserscheinungen der BALMER-Serie sind infolge des hohen Entartungsgrades des Wasserstoffniveaus außerordentlich mannigfaltig. Nimmt man auch hier die Beschränkung der Polarisationswerte durch die Grenzen  $R'_n$  und  $R'_s$  vor, so ergibt sich zunächst eine Schwierigkeit insofern, als die Formeln nicht nur von den Größen  $R'$ , sondern auch von bestimmten Parametern ( $T_n$ ,  $n$ ) der Energieniveaus abhängen. Dies hat zur Folge, daß die Zuordnung zwischen Stoßparameter und Seriennummer, ebenso wie die Zuordnung zwischen Polarisationswert und Seriennummer von vornherein nicht eindeutig



festliegt. Man kann sich jedoch überzeugen, daß in allen betrachteten Fällen die Einflüsse der genannten Parameter und der Grenzen  $R'$  auf die Polarisation gleichsinnig sind, so daß die alte Zuordnung  $R'_0$ ,  $n=3$  und  $R'_s$ ,  $n \rightarrow \infty$  sowohl das volle Intervall beschreibt, als auch die Serienabhängigkeit richtig wiedergibt.

Da bei allen betrachteten Experimenten der Stoßraum mit He gefüllt ist, wollen wir die folgenden Berechnungen im wesentlichen für diesen Fall durchführen. Für die Grenzen  $R'_0$ ,  $R'_s$  berechnet man unter diesen Umständen nach dem oben beschriebenen Verfahren

$${}_{\text{He}}R'_0 = 1,6/v_r, \quad {}_{\text{He}}R'_s = 1,2/v_r, \quad (66)$$

während bei dem Stoß eines Elementarteilchens dieselben Größen den Wert

$${}_E R'_0 = 1,3/v_r, \quad {}_E R'_s = 0,8/v_r, \quad (67)$$

haben. Unter Verwendung dieser Zahlen findet man aus den Formeln der §§ 1 bis 4 und aus den Kurven der Fig. 3 und 4 unter Berücksichtigung der Beziehungen

$$T_{n,l} \sim n^3 \quad \text{für} \quad n > 6 \quad (68)$$

und

$$\Gamma_{\pm 2, \mp 2} \ll \Gamma_{\pm 1, \mp 1}, \quad (69)$$

für die Polarisationserscheinungen der BALMER-Serie die folgenden Gesetzmäßigkeiten:

Infolge der unterschiedlichen Lebensdauer der Energieniveaus mit verschiedener Azimutalquantenzahl wird die Polarisation des idealen Abklingleuchtens der BALMER-Serie vom Abstand hinter der Kathode oder besser, von der Länge des ohne Störung zurückgelegten Weges abhängig. Dabei ist die Änderungsgeschwindigkeit am größten bei der Linie  $H_\alpha$  und nimmt mit wachsender Seriennummer und Geschwindigkeit rasch ab. Diese Aussagen gelten unabhängig von der speziellen Form der Anregung und setzen lediglich ideales Abklingen ohne polarisierende Einflüsse voraus. Erfolgt die Anregung durch den Stoß eines geladenen Teilchens entsprechend den Untersuchungen in I, so nimmt die Polarisation mit wachsendem Abstand von der Kathode für alle Geschwindigkeiten ab, und zwar bis zu einem Grenzwert, der aus der Anregungspolarisation der I. Nebenserie (s. Fig. 2) entnommen werden kann.

Die Anregungspolarisation aller Linien der BALMER-Serie nimmt mit wachsender Geschwindigkeit monoton ab und geht von Längs- zu Querpolarisation über. Ist die stoßende Partikel ein Elementarteilchen, so ergibt sich eine beträchtliche Aufspaltung nach der Seriennummer, derart, daß die Polarisation mit wachsender Hauptquantenzahl abnimmt. Mit wachsender Geschwindigkeit nimmt die Aufspaltung zu. Ist die stoßende Partikel kein Elementarteilchen, sondern ein Ion, so

bedingt dies eine allgemeine Erhöhung der Polarisationswerte und eine Verschiebung der Kurven nach größeren Geschwindigkeiten. Gleichzeitig nimmt die Aufspaltung nach der Seriennummer ab, während ihr

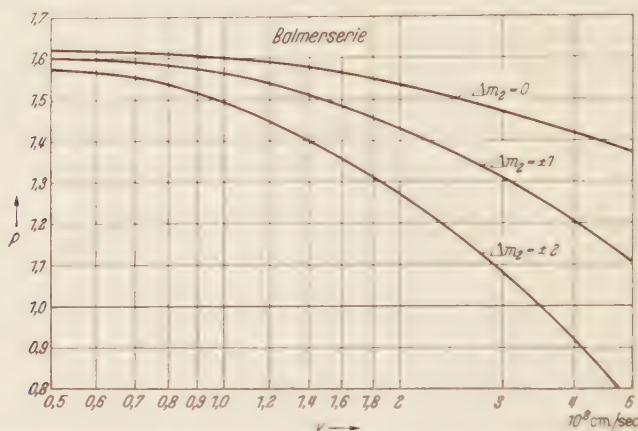


Fig. 3. Anregungspolarisation der  $H_\alpha$ -Linie beim Stoß eines neutralen H-Atoms mit eigener Zustandsänderung für verschiedene Werte  $\Delta m_2$  des stoßenden Teilchens.

Gang mit der Geschwindigkeit erhalten bleibt. Alle diese Einflüsse nehmen mit wachsender Ordnungszahl des stoßenden Ions zu.

Erfolgt die Anregung durch ein neutrales Atom mit eigener Zustandsänderung, so ist bei festem  $R'$  die Polarisation um so kleiner, je größer

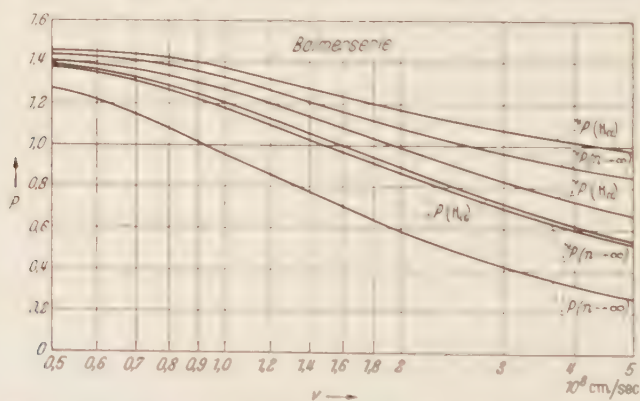


Fig. 4. Anregungs (AP) und Grenz (CP) Polarisation der BALMER-Serie für den Stoß eines Elementarteilchens (EP) bzw. Heliumions (HeP) in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit und der Seriennummer.

die Änderung der magnetischen Quantenzahl des stoßenden Atoms ist. Bei Berücksichtigung der Veränderung von  $R'$  kann die Anregungspolarisation eines Atoms mit eigener Zustandsänderung allerdings über derjenigen des entsprechenden Ions liegen.

Die Passage neutraler artfremder Atome nach der Anregung beeinflußt die Polarisationsverhältnisse nicht.

Die polarisierenden Stöße geladener Teilchen bedingen in dem gesamten betrachteten Bereich mit Ausnahme sehr kleiner Geschwindigkeiten eine Erhöhung der Polarisation. Die Grenzpolarisation erhebt sich um so mehr über die Anregungspolarisation, je größer die Geschwindigkeit ist. Der Charakter der Serien- und Geschwindigkeitsabhängigkeit bleibt unverändert. Der Einfluß nimmt mit wachsender Lebensdauer des Energieniveaus und mit wachsender Teilchendichte zu.

Die Passage artgleicher Teilchen nach der Anregung führt in jedem Fall zu einer Erhöhung des Polarisationswertes, gleichgültig, ob gleichzeitig polarisierende Stöße geladener Teilchen stattfinden oder nicht. Für die Grenzpolarisation der geladenen Teilchen beläuft sich der Zuwachs im günstigsten Fall bei der  $H_\alpha$ -Linie auf etwa 20%, während sie für die Seriegrenze bis zu 50% betragen kann.

D) An den Linien  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$  und  $H_\gamma$  liegen eine große Zahl von Messungen vor. Zweckmäßig besprechen wir die Untersuchungen im folgenden nach den Experimenten geordnet:

a) Ist der Druck im Beobachtungsraum kleiner als  $10^{-3}$  mm Hg und beträgt die mit Hilfe des Dopplereffektes gemessene Teilchengeschwindigkeit 3 bzw.  $6,4 \cdot 10^7$  cm/sec, so mißt der eine für das Abklingverhalten der Linien  $H_\beta$  und  $H_\gamma$  die Polarisation

$v$	$P_\beta$	$P_\gamma$	$v$	$P_\beta$	$P_\gamma$	(70)
$3 \cdot 10^7$ cm/sec	1,45	1,42	$6,4 \cdot 10^7$ cm/sec	1,56	1,49	

Dabei läßt sich aus der Versuchsbeschreibung nicht entnehmen, in welchem Abstand hinter der Kathode die Messung durchgeführt wurde. Außerdem liegen keine Angaben darüber vor, inwieweit eine Berücksichtigung der durch die Apparatur bedingten Polarisationsinflüsse vorgenommen ist. (Untersuchungen von RUPP [8].)

Bei einem Druck von 0,0015 mm Hg im Beobachtungsraum und einer Entladespannung von 16 kV mißt der andere 5 mm hinter der Kathode an der Linie  $H_\beta$  den Polarisationswert 1,05. In einem Abstand von 20 mm liefert die Messung den Wert 1,17. Unter den gleichen Umständen ergeben sich bei einem Druck von 0,08 mm Hg bzw. die Werte 1,11 und 1,25. Die durch die Apparatur bedingten polarisierenden Einflüsse wurden eliminiert. (Untersuchungen von DÖPEL und HIRSCH [9].)

Auffallend ist an diesen beiden Messungen zunächst die bedeutende Diskrepanz bei scheinbar gleichen Versuchsbedingungen, die bereits von DÖPEL und HIRSCH bemerkt wurde. Eine sichere Deutung dieses Effektes läßt sich ohne eine genauere Untersuchung auch aus dieser Theorie nicht geben, jedoch wollen wir darauf hinweisen, daß infolge der oben beschriebenen Einflüsse der Abklingzeiten eine starke Veränderung der Polarisation im anregungsfreien Raum insbesondere für die Linie  $H_\beta$  zu erwarten ist, so daß die Länge des Kanals von entscheidender Bedeutung wird. So ist für den von uns beschriebenen

Anregungsmechanismus bei gleichem Druckunterschied am Ende eines langen Kanals eine wesentlich geringere Polarisierung zu erwarten, als am Ende eines kurzen Kanals. Dieser Einfluß bietet vielleicht eine Möglichkeit zur Deutung der Differenzen.

Die zweite auffallende Erscheinung ist die Zunahme des Polarisationswertes mit wachsendem Druck und wachsendem Abstand hinter der Kathode. DÖPEL und HIRSCH geben hierfür die Deutung einer mit wachsendem Druck zunehmende Neuankegung durch die Atome des Stoßraumes. Diese Annahme ist in Übereinstimmung mit den theoretischen Ergebnissen. Jedoch ist zu bemerken, daß die „polarisierenden“, Stöße gleichartiger Teilchen, wie sie in I, § 4 behandelt wurden, bei den gegebenen Verhältnissen ebenfalls zu einer Erhöhung der Polarisierung mit wachsendem Druck und Abstand führen. Dabei ist dieser Einfluß infolge seines größeren Wirkungsquerschnittes der Neuankegung erheblich überlegen. Er kommt allerdings nur dann voll zur Auswirkung, wenn die Intensität der bewegten Teilchen getrennt von derjenigen der ruhenden Teilchen beobachtet wird.

Im übrigen sind die beschriebenen Untersuchungen zur Bestimmung der berechneten Gangerscheinungen und zum quantitativen Vergleich wenig geeignet, da einerseits die gemessenen Unterschiede nach eigener Angabe zum Teil innerhalb der Meßgenauigkeit liegen und andererseits gerade beim Abklingleuchten der Anregungsmechanismus zum mindesten teilweise nicht von unseren Berechnungen erfaßt wird.

b) Bei einer Entladespannung von 16 kV, einer Stromstärke von 35 mA und einem He-Druck von 0,16 mm Hg im Beobachtungsraum werden zur Bestimmung der Serienabhängigkeit folgende Werte für die Polarisierung der ersten Serienglieder gemessen:

$$P_{\alpha} = 1,18; \quad P_{\beta} = 1,11; \quad P_{\gamma} = 1,07; \quad P_{\delta} = 1; \quad P_{\epsilon} = 0,98 \quad (71)$$

(Untersuchungen von STARK und VERLEGER [10]).

Die Abnahme der Polarisierung mit wachsender Seriennummer bestätigt die theoretischen Erwartungen. Um die quantitative Übereinstimmung nachzuprüfen, ist zu berücksichtigen, daß die oben angegebenen Messungen auf die Polarisierung der entsprechenden Linien ruhender Wasserstoffatome bezogen sind. Wie bei allen Untersuchungen festgestellt und wie auch von STARK und VERLEGER selbst bemerkt wurde, zeigen auch diese Linien eine schwache Langspolarisation. Diese Erscheinung ist nach den gegebenen Berechnungen als Anregungspolarisation zu deuten. Der Unterschied gegenüber der stärkeren Polarisierung der bewegten Intensität entspreche nach unseren Überlegungen dem Einfluß der polarisierenden Stöße geladener Teilchen. Diese Annahme wird durch die Untersuchungen über den Einfluß eines Magnetfeldes auf die Polarisierung des Kanalstrahlleuchtens besonders bestätigt. Für die Polarisierung der benutzten Wasserstofflinien der



ruhenden Teilchen entnehmen wir der Messung von STARK, RITSCHL und BOMKE [4] den Wert  $P = 1,07$ , womit wir für die Serienabhängigkeit die korrigierten Ergebnisse

$$P_{\alpha} = 1,26; \quad P_{\beta} = 1,19; \quad P_{\gamma} = 1,14; \quad P_{\delta} = 1,07; \quad P_{\epsilon} = 1,05 \quad (72)$$

erhalten.

Da der Druck und der Strom relativ hoch sind, ist zu erwarten, daß die polarisierenden Stöße zur Geltung kommen. Insbesondere dürfte die erste Linie, für die der Einfluß am stärksten ist, in der Nähe der Grenzpolarisation liegen. Berechnen wir die mittlere Geschwindigkeit nach Formel (65), so finden wir aus der Fig. 4 unter Berücksichtigung der polarisierenden Stöße geladener Teilchen das Intervall

$$P = 1,31 - 1,09, \quad (73)$$

wo die obere Grenze der Grenzpolarisation von  $H_{\alpha}$  entspricht, während die untere Grenze der Anregungspolarisation der Linien in der Nähe der Seriengrenze zugeordnet ist. Die Übereinstimmung liegt innerhalb der durch die Meßgenauigkeit der Versuche bedingten Fehlergrenzen. Die Experimente scheinen sogar neben der quantitativen Übereinstimmung der Serienabhängigkeit den mit wachsender Seriennummer abnehmenden Einfluß der polarisierenden Stöße zu bestätigen.

c) Die Spannungsabhängigkeit der Polarisation gemessen an der Linie  $H_{\alpha}$  bei einer Stromstärke von 4 mA, einem He-Druck von bzw. 0,02 und 0,01 mm Hg im Beobachtungsraum und einer Kanalstrahldicke von bzw. 1 und 2 mm gibt die folgende Tabelle wieder:

Spannung	40	30	20	10	5	kV
$\varnothing$ 1 mm $2 \cdot 10^{-2}$ mm Hg	1,01	1,04	1,10	1,16	1,21	
$\varnothing$ 2 mm $10^{-2}$ mm Hg	—	1,27	1,39	1,47	1,58	

(74)

(Untersuchungen von RICHTER [II]).

Aus der Fig. 4 und der Formel (65) ergibt sich für die Abhängigkeit der Anregungs- und Grenzpolarisation der Linie  $H_{\alpha}$  von der Entladespannung die folgende Tabelle

Spannung	40	30	20	10	5	kV
$A^P(H_{\alpha})$	1,01	1,07	1,125	1,28	1,37	
$cP(H_{\alpha})$	1,18	1,22	1,265	1,38	1,45	

(75)

Die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Polarisation wird von der Theorie richtig wiedergegeben. Die quantitative Übereinstimmung ist befriedigend, jedoch ist zu bemerken, daß nach den theoretischen Erwartungen der Einfluß der Kanalstrahldicke zu stark erscheint. Die Vermutung

STARKS, daß die Zunahme der Polarisation mit wachsendem Kanalstrahldurchmesser auf eine Vermehrung der polarisierenden Stöße geladener Teilchen zurückzuführen ist, wird ebenfalls bestätigt.

d) Für die Druckabhängigkeit der Polarisation der Linie  $H_\alpha$  mißt der eine bei einer Entladespannung von 16 kV und einer He-Füllung im Stoßraum die Werte

Druck	0,001	0,003	0,02	0,04	0,08	0,16	0,3	0,6	mm Hg
$P_\alpha$	1,03	1,03	1,07	1,2	1,21	1,34	1,32	1,16	

(76)

(Untersuchungen von STARK und SCHÖN [2]).

Eine entsprechende Messung des anderen bei einer Entladespannung von 5 kV ergibt im Mittel die Werte

He-Druck	0,0025	0,012	0,044	mm Hg
$P_\alpha$	1,89	1,58	1,43	

(77)

(Untersuchungen von RICHTER [11]).

Der polarisierende Einfluß der Apparatur wurde in beiden Fällen eliminiert.

Diese beiden Ergebnisse scheinen sich zu widersprechen. Insbesondere weisen die Messungen in den gleichen Druckbereichen den entgegengesetzten Gang auf. Wenn man nicht die Annahme einer Fehlmessung zulassen will, so kann der prinzipielle Unterschied nur durch die verschiedene Entladespannung bedingt sein. Hieraus erklärt sich zunächst die verschiedene Größe der Polarisationswerte. Die zweite Messung ist dabei für den Vergleich mit der Theorie infolge der geringen Entladespannung nicht absonderlich geeignet. Immerhin ist es bemerkenswert, daß die Kurven  ${}_4P_k$  und  ${}_6P_k$  die sich bereits in Fig. 4 mit abnehmender Geschwindigkeit stark annähern, bei sehr kleinen Geschwindigkeiten sich entsprechend den Verhältnissen bei der I. Nebenserie überschneiden, so daß in der Tat die Passage geladener Teilchen nach der Anregung nicht mehr eine polarisierende, sondern eine depolarisierende Wirkung ausübt. Bedenkt man, daß für kleine Geschwindigkeiten die Inhomogenität der Kanalstrahlen zunimmt, so erkennt man, daß nach den theoretischen Gesichtspunkten die beiden Messungen trotz ihrer verschiedenen Ergebnisse sich nicht notwendig widersprechen. Sowohl die Zunahme, bei der STARKSchen Messung, als auch die Abnahme bei der Messung von RICHTER läßt sich auf den Einfluß der polarisierenden Stöße geladener Teilchen zurückführen. Die zahlenmäßige Übereinstimmung mit der STARKSchen Messung ist befriedigend, jedoch ist auch hier der Einfluß der polarisierenden Stöße erheblicher, als nach der Theorie zu erwarten wäre. Erklärt man die Abnahme bei höherem Druck analog zu den Verhältnissen bei der I. He-Nebenserie und Hauptserie, so findet man alle Erscheinungen in brauchbarer Übereinstimmung mit der Theorie.

e) Um den Einfluß der polarisierenden Stöße geladener Teilchen abzuschätzen, wird die Polarisation der Linien  $H_\alpha$  und  $H_\beta$  gemessen, wenn einerseits die geladenen Teilchen durch ein elektrisches Feld entfernt werden, und wenn andererseits die Zahl der polarisierenden Stöße durch zusätzliche äußere Ionisation erhöht wird. Bei einem He-Druck von 0,16 mm Hg, einer Entladespannung von 16 kV und einer transversalen Feldstärke von 300 V/cm ergibt sich für die Polarisation die folgende Tabelle:

	Mit Feld	Ohne Feld, ohne Ionisation	Ohne Feld, mit Ionisation
$P_\alpha$	1,02	1,17	1,21
$P_\beta$	1,01	1,11	1,14

(78)

Der Versuch zeigt, daß die polarisierenden Stöße der geladenen Partikel entscheidend sind, während die „streifenden“ Stöße neutraler Atome keine Bedeutung haben. Die Messungen sind auf die Polarisation des Lichts der ruhenden Atome bezogen. (Untersuchungen von STARK und VERLEGER [10].)

Die Experimente bestätigen wiederum die Zunahme der Polarisation mit wachsender Zahl der polarisierenden Stöße geladener Teilchen. Auch die Bedeutungslosigkeit der polarisierenden Stöße neutraler Atome entspricht den theoretischen Erwartungen.

Vor dem Vergleich der gemessenen Werte mit den berechneten ist die Polarisation der Linien der ruhenden Teilchen zu berücksichtigen. Die korrigierten Ergebnisse sind

	Mit Feld	Ohne Feld, ohne Ionisation	Ohne Feld, mit Ionisation
$P_\alpha$	1,09	1,25	1,29
$P_\beta$	1,08	1,19	1,22

(79)

Entnimmt man der Fig. 4 die entsprechenden Mittelwerte der Anregungs- und Grenzpolarisation unter Verwendung der Formel (65), so erhält man

$$P = 1,15 \quad \text{bzw.} \quad P = 1,28. \quad (80)$$

Vergleicht man diese Zahlen mit der ersten bzw. dritten Spalte der Tabelle (79), so erkennt man auch hier die Übereinstimmung.

Zusammenfassend kann man sagen, daß alle mit Sicherheit beobachteten Gangerscheinungen des STARK-LUNELUND-Effektes von der Theorie richtig beschrieben werden. Die von den Beobachtern auf Grund der Experimente angestellten Vermutungen über Ursache und Beeinflussung der Polarisation lassen sich an Hand der theoretischen Erwägungen entweder bestätigen oder beschränkend schärfer formulieren. In allen Fällen, für die unter Berücksichtigung der benutzten Näherungen brauchbare Ergebnisse zu erwarten sind, ergibt sich befriedigende quantitative Übereinstimmung.

Angeichts der zahlreichen und verwickelten Elementarprozesse, die sich an der Polarisation des Kanalstrahlleuchtens beteiligen, ist der

scheinbare Widerspruch zwischen einzelnen Messungen nicht verwunderlich. Die Beobachtungen sind teilweise unter ziemlich zufälligen Bedingungen durchgeführt worden, wodurch der Vergleich mit der Theorie erschwert wird. Eine detaillierte Untersuchung der von der Theorie beschriebenen Gesetzmäßigkeiten müßte von Versuchen ausgehen, bei deren Anlage von vornherein Rücksicht auf die theoretisch zu erwartenden Zusammenhänge genommen würde.

### Anhang.

Wir verwenden zur Beschreibung der Wasserstoffeigenfunktionen die Formel

$$\psi = e^{-kr} (2r)^l M(-n_r, 2l+2, 2kr) P_l^m(\vartheta) e^{im\varphi}, \quad (81)$$

wo  $M$  die konfluente hypergeometrische Funktion und  $P_l^m$  die zugeordneten Kugelfunktionen bezeichnet.  $n_r$  ist die radiale Quantenzahl  $n-l-1$  und  $k$  eine Abkürzung für  $1/na$  ( $a = 0,581 \cdot 10^{-8}$  cm).

Die Funktion (81) läßt sich in 2 Anteile zerlegen, von denen der eine nur von der Radialkoordinate abhängt, während der andere die Winkelabhängigkeit durch die Kugelflächenfunktionen beschreibt. Wir verwenden diese beiden Bestandteile einzeln normiert. Dementsprechend lassen sich die Matrixelemente der Koordinatenmatrizen wie folgt in 2 Anteile zerlegen:

$$\left. \begin{aligned} n, l, m \left[ \begin{matrix} z \\ x \end{matrix} \right]_{n', l', m'} &= \overline{n l' r_{n' l'}^2}^2 \left. \begin{matrix} l, m \left[ \begin{matrix} \Theta_z \\ \Theta_x \end{matrix} \right]_{l', m'} \end{matrix} \right\} \\ \text{bzw.} \\ n, l, m \left[ \begin{matrix} z^2 \\ x^2 \\ z x \end{matrix} \right]_{n', l', m'} &= \overline{n l' r_{n' l'}^2}^2 \left. \begin{matrix} l, m \left[ \begin{matrix} \Theta_z^2 \\ \Theta_x^2 \\ \Theta_{xz} \end{matrix} \right]_{l', m'} \end{matrix} \right\} \end{aligned} \quad (82)$$

Die Werte der Größen  $\Theta$  ergeben sich dabei unmittelbar aus den Additionstheoremen der zugeordneten Kugelfunktionen. Es gilt:

$$\left. \begin{aligned} l, m [\Theta_z]_{l+1, m}^2 &= \frac{(l+m+1)(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)} \\ l, m [\Theta_z]_{l+1, m \pm 1}^2 &= \frac{1}{4} \frac{(l \pm m+1)(l \pm m+2)}{(2l+1)(2l+3)} \\ l, m [\Theta_x^2]_{l+2, m}^2 &= \frac{[(l+1)^2 - m^2][(l+2)^2 - m^2]}{(2l+1)(2l+3)^2(2l+5)} \\ l, m [\Theta_x]_{l+2, m}^2 &= \frac{1}{10} \frac{(l+m-4)(l-m-4)(l+m-2)(l-m-2)}{(2l+1)(2l+3)^2(2l+5)} \\ l, m [\Theta_{xz}]_{l+2, m \pm 2}^2 &= \frac{1}{4} \frac{(l \pm m+3)(l \pm m+2)(l \pm m+1)(l \mp m+1)}{(2l+1)(2l+3)^2(2l+5)} \end{aligned} \right\} \quad (83)$$

Aus diesen Beziehungen lassen sich die Winkelanteile für alle nicht verschwindenden Matrixelemente bestimmen.



Die Berechnung der Radialanteile von (81) ist nicht ohne Mühe möglich. Die Werte  $\overline{n_l r_{n',l}^2}$  können wir in allgemeiner Form direkt einer Rechnung von GORDON [12] entnehmen. Die Größen  $\overline{n_l r_{n',l}^2}$  dagegen verlangen eine umständliche Erweiterung der erwähnten Untersuchungen, auf deren ausführliche Wiedergabe wir jedoch verzichten wollen. Wir teilen hier nur die Ergebnisse mit. Es gilt

$$\left. \begin{aligned} \overline{n_l r_{n',l-1}^2} &= a \frac{(1)^{n'-l}}{4 \cdot (2l-1)!} \sqrt{\frac{n+l-1! n'-l-1!}{n-l-1! n'-l-1!}} \left( \frac{4nn'}{(n-n')^2} \right)^{l+1} \left( \frac{n-n'}{n+n'} \right)^{n+n'} \times \\ &\quad \times \left\{ F_{e-2}(n-l-1, n'-l) - \left( \frac{n-n'}{n+n'} \right)^2 F_{e-2}(n-l-1, n'-l) \right\}, \\ \overline{n_l r_{n',l}^2} &= a^3 \frac{2 \cdot (-1)^{n'-l}}{(2l+1)!} \sqrt{\frac{n+l! n'+l!}{n-l-1! n'-l-1!}} \left( \frac{4nn'}{(n-n')^2} \right)^{l+2} \times \\ &\quad \times \left( \frac{n-n'}{n+n'} \right)^{n+n'} \left( \frac{n \cdot n'}{n+n'} \right)^2 F_e(n-l-1, n'-l-1), \\ \overline{n_l r_{n',l-2}^2} &= a^2 \frac{(-1)^{n'-l+1}}{4 \cdot (2l-3)!} \sqrt{\frac{n+l! n'+l-2!}{n-l-1! n'-l+1!}} \cdot \left( \frac{4 \cdot n \cdot n'}{(n-n')^2} \right)^l \times \\ &\quad \times \left( \frac{n \cdot n'}{n+n'} \right)^{n+n'} \cdot n \cdot \left\{ \frac{n-n'}{n-n'} F_{e-4}(n-l-1, n'-l-1) - 2 F_{e-4}(n-l, n'-l+1) + \right. \\ &\quad \left. + \left( \frac{n \cdot n'}{n+n'} \right)^2 F_{e-4}(n-l-2, n'-l-1) - \left( \frac{n \cdot n'}{n+n'} \right)^3 F_{e-4}(n-l+3, n'-l+1) \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (84)$$

Hierbei bezeichnet die Abkürzung

$$F_a(a, a') = F\left(-a, -a', \alpha+1, -\frac{4 \cdot n \cdot n'}{(n-n')^2}\right) \quad (85)$$

in diesen Formeln die hypergeometrische Funktion.

Herrn Prof. WEIZEL bin ich für seine Unterstützung und sein förderndes Interesse zu Dank verpflichtet.

### Literatur.

[1] ECKER: Z. Physik **128**, 511 (1950). — [2] STARK u. SCHÖN: Phys. Z. **37**, 431 (1936). — [3] ANEGETTER u. VERLEGER: Phys. Z. **39**, 328 (1938). — [4] STARK RITSCHL u. BOMKE: Phys. Z. **37**, 427 (1936). — [5] MAZUMDER: Z. Physik **66**, 119 (1930). — [6] DÖPEL: Ann. Phys. **76**, 1 (1925). — [7] DASANNARACHYRA: Ann. Phys. **1**, 74 (1929). — [8] RUPP: Ann. Phys. **81**, 615 (1926). — [9] DÖPEL u. HIRSCH: Ann. Phys. **82**, 16 (1927). — [10] STARK u. VERLEGER: Phys. Z. **38**, 361 (1937). — [11] RICHTER: Ann. Phys. **38**, 59 (1940). — [12] GORDON: Ann. Phys. **2**, 1031 (1929).

Bonn, Institut für Theoretische Physik.

## Die Neutralgaserwärmung der Niederdruckgasentladung.

Von

THEODOR WASSERRAB.

Mit 3 Figuren im Text.

(Eingegangen am 2. Dezember 1950.)

Nach einer kurzen Übersicht über die bisher veröffentlichten Untersuchungen denen fast ausnahmslos eine unzutreffende Energiebilanz zugrunde lag, wird die Temperaturerhöhung des Neutralgases in einer *stationären Niederdruckentladung* ermittelt. Die Integration der Differentialgleichung für die Wärmeleitung kann für den Fall eines zylindrischen Entladungsrohres nur bei örtlich konstanter Gasdichte exakt durchgeführt werden. Im praktisch wichtigeren Falle der örtlich verschiedenen Gasdichte kann jedoch diese Formel gleichfalls näherungsweise verwendet werden, wie eine Untersuchung des ebenen Problems lehrt.

Bei der Betrachtung der *nichtstationären Zustände* ergibt sich für das *Einschalten* einer Entladung: anfangs Gaserwärmung bei örtlich konstanter Gasdichte und anschließend Gasströmungen in radialer und axialer Richtung, um einen örtlich konstanten Druck herbeizuführen. Nach dem *Ausschalten* der Entladung sinkt die Gastemperatur praktisch sofort auf die Temperatur der Wandung, wodurch gleichfalls Gasströmungen verursacht werden, die schließlich wieder den Zustand örtlich konstanter Gasdichte herstellen.

### I. Einleitung.

Seit E. WARBURG [1] 1895 die Temperatur der in GEISSLERSchen Röhren leuchtenden Gasen studierte, sind die Erwärmung des Neutralgases und die dadurch verursachten Gasströmungen in elektrischen Niederdruck-Gasentladungen bereits wiederholt Gegenstand theoretischer und experimenteller Untersuchungen gewesen. Nachstehende Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der wichtigsten Veröffentlichungen. Man erkennt, daß die meisten Autoren die Annahme machten, daß sich praktisch die Gesamtverluste in der positiven Säule als Neutralgaserwärmung auswirken würden.

K. SOMMERMEYER [10], [11] hat diese Frage sorgfältig untersucht und konnte durch umfangreiche Messungen zeigen, daß die *direkte Gaserwärmung* nur von einem Bruchteil dieser gesamten Verluste, nämlich den elastischen Stoßverlusten der Elektronen mit den Gasatomen, den sog. „Volumenverlusten“ bewirkt wird. Bei niedrigen Drucken wird der weitaus größte Teil der Verluste in Form von Rekombinations- und Strahlungsenergie an der Wandung bzw. an den Elektroden abgegeben und vermag nur auf diesem Umwege eine zusätzliche, *indirekte Erwärmung* des Neutralgases hervorzurufen. Diese Temperatur, im folgenden als Wandtemperatur bezeichnet, pflegt jedoch

Tabelle I.

Author	Jahr	Gastemperatur errechnet aus	Temperatur- abhängigkeit der Wärmeleit- koeffizienten	Dampf- temperatur [°K]	Dampf- druck [mmTorr]	Abkühlungszeit- konstante [s]
A. GÜNTHER- SCHULZE [2]	1922	Gesamtverlusten	linear	1000... 10000	300	$10^{-5}$
SIEMENS [3]	1936	Gesamtverlusten	unabhängig	930	130... 4900	0,5
V. ENGEL und STEENBECK [4]	1936	Gesamtverlusten	linear	> 3000	10... 100	
H. FEIZ [5]	1941	Gesamtverlusten	linear	3700	2... 10	
DECK [6], [7]	1941	Gesamtverlusten	unabhängig	5000	20	$10^{-4}$
J. SCHMALEN- BERG [8]	1943	Volumenverlusten	linear	≈ 1100	30... 50	—
PACHNER [9]	1948	Gesamtverlusten	linear	≈ 6000	10	$1,5 \cdot 10^{-5}$ ... $6 \cdot 10^{-5}$

einige 100 nicht zu überschreiten und ist deshalb für den zu betrachtenden Effekt von untergeordneter Bedeutung. Da alle Autoren, mit Ausnahme von W. SCHMALENBERG, die Temperaturerhöhung aus den Gesamtverlusten errechnet haben, kann den Ergebnissen nur ein bedingter Wert eingeräumt werden, weil auf diese Weise zu hohe Temperaturen (A. v. ENGEL und M. STEENBECK über 3000°, J. PACHNER 6000°) ermittelt, bzw. geschätzt wurden (W. DECK 5000°). Die Höhe dieser Temperaturen hätte allerdings bereits Bedenken erregen müssen, da dabei schon Temperaturionisation erfolgt und die Entladung als „thermische Säule“ anzusprechen ist, mit Eigenschaften, wie sie Bogenentladungen etwa bei Atmosphärendruck zeigen. Insbesondere würde dabei schon eine merkliche Einschnürung der Entladung auf den heißen Mittelteil des Entladungsrohres zu erwarten sein.

Wie bereits erwähnt, hat W. SCHMALENBERG die Neutralgaserwärmung aus den Volumenverlusten ermittelt; die Berechnung behandelt allerdings nur einen Teil des Problems. Im folgenden soll daher eine angenäherte Integration der die Wärmeleitung beschreibenden Differentialgleichung durchgeführt und auf die Abhängigkeit von Gasdruck, Rohrdurchmesser und Stromdichte eingegangen werden. Nach der Betrachtung der stationären Verhältnisse sollen anschließend die nichtstationären Probleme beim Einschalten und Ausschalten von elektrischen Entladungen und die damit verbundenen Temperatur- und Druckschwankungen bzw. die Dampfströmungen abgeschätzt werden.

## 2. Das stationäre Problem.

### A. Berechnung der Gaserwärmung.

Der nachstehenden Betrachtung ist ein kreiszylindrisches Entladungsrohr zugrunde gelegt. Seine Länge sei so groß, daß in dem zu

betrachtenden Rohrabschnitt der Einfluß der Elektroden vernachlässigt werden kann. Die Leistungsbilanz ist dann in einem Volumenelement durch die Wärmezufuhr  $Q$   $\text{W cm}^3$  und die Wärmeabfuhr infolge des Temperaturgefälles gegeben und lautet in Zylinderkoordinaten:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \kappa \frac{dT}{dr} \right) + Q = 0.$$

Indem man für den Wärmeleitkoeffizienten  $\kappa$  im Bereich der klassischen Wärmeleitung eine lineare Temperaturabhängigkeit annimmt:

$$\kappa = A T,$$

$$A = 1,57 \cdot 10^{-7} \frac{\text{W}}{\text{cm grad}} \quad [8] \quad [9]$$

erhält man, wie PACHNEE [9] gezeigt hat, eine nichtlineare Differentialgleichung zweiter Ordnung:

$$T \frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{T}{r} \frac{dT}{dr} + \left( \frac{dT}{dr} \right)^2 + \frac{Q}{A} = 0,$$

welche man nach E. KAMKE [12] dadurch löst, daß man  $u = T^2$  setzt und damit

$$T(r) = \left[ C - \frac{2}{A} \int \left( \int Q(r) r dr \right) \frac{dr}{r} \right]^{\frac{1}{2}}$$

erhält, wobei  $C$  eine Integrationskonstante und  $Q(r)$  die örtlichen elastischen Verluste bedeuten [13]. Unter Berücksichtigung der in der homogenen positiven Säule herrschenden Trägerdichteverteilung

$$N_- = N_-(0) J_0(2,4r/R)$$

sei für die Verteilung der Volumenverluste über den Querschnitt angenommen:

$$Q(r) \approx Q(0) J_0(2,4r/R),$$

womit man schließlich für den Temperaturverlauf

$$T(r) = \left[ T^2(R) + \frac{2}{A} \frac{Q(0)}{5,8} R^2 J_0(2,4r/R) \right]^{\frac{1}{2}}$$

erhält, wenn  $T(R)$  die Wandtemperatur bezeichnet.

Diese Gleichung stellt die exakte Lösung dar für den Fall, daß über den Entladungsquerschnitt eine *homogene Neutralgasdichte* ( $N_+ = f(r)$ ) herrscht. Nun, nachdem die Integration durchgeführt ist, kann auch  $Q(0)$  eingeführt werden:

$$Q(0) = 3,7 \cdot 10^{-16} \left[ T_- N_-(0) \cdot p \frac{T_1}{T} \right]$$



wobei für die Elektronendichte

$$N_-(0) = \frac{N^{(0)}}{N} N_1 T_1 \frac{p}{T} \approx 2,8 \cdot 10^{16} \cdot j(0) \frac{p}{T}$$

und für die Neutralgasdichte  $N = N_1 p T_1 / T$  ( $N_1 = 3,56 \cdot 10^{16} [\text{cm}^{-3}]$  die Teilchenzahl bei 1 Torr und der Temperatur  $T_1 = 0^\circ \text{C} = 273^\circ \text{K}$ ) gesetzt wird. Dabei ist angenommen, daß der Ionisationsgrad  $N_+/N$  mit der Stromdichte angenähert wie  $\frac{N^{(0)}}{N} \approx 3 \cdot 10^{-3} \cdot j(0)$  zusammenhängt [14] und  $j(0) [\text{A/cm}^2]$  die Stromdichte in Rohrachse bedeutet.

Damit erhält man für die elastischen Verluste schließlich

$$Q(0) = 2,8 \cdot 10^3 \sqrt{T_-} j(0) (p/T)^2$$

und für die Temperatur in der Rohrachse ergibt sich

$$T(0) = \left[ T^2(R) + 6 \cdot 10^9 j(0) \sqrt{T_-} \left( \frac{pR}{T(0)} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}.$$

Betrachtet man dagegen den Fall, daß über den Entladungsquerschnitt zwar ein *konstanter Druck* jedoch infolge der Gaserwärmung ungleiche Gasdichte herrscht,

$$Q^*(r) = T^2 Q(r),$$

so lautet die Differentialgleichung für diesen Fall ( $p = f(r)$ ):

$$T^2 \left[ T \frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{T}{r} \frac{dT}{dr} + \left( \frac{dT}{dr} \right)^2 \right] + \frac{Q^*(r)}{A} = 0,$$

deren exakte Lösung bisher noch nicht vorliegt.

In erster Näherung kann jedoch als Lösung die obige Formel für  $N = \text{const}$  verwendet werden, weil (wie im Anhang für den ebenen Fall gezeigt wird) weitgehende Übereinstimmung für die sowohl für  $p = \text{const}$  als auch für  $N = \text{const}$  ermittelte Temperatur  $T(0)$  besteht.

Obige Lösung wurde ausgewertet und das Ergebnis in Fig. 1 graphisch dargestellt. Man erkennt, daß die sich einstellende Gastemperatur in der Rohrachse  $T(0)$  sowohl von  $Rp$  als auch von der Entladungsstromdichte  $j(0)$  abhängt. Die Temperaturkurven besitzen einen s-förmigen Verlauf: sie beginnen bei niedrigen Drucken bei der Wandtemperatur  $T(R)$  und wachsen schließlich bis zur Temperatur der thermischen Säule (etwa 6500° K für Hg-Dampf 15, 16) an. Der Übergang von dem ansteigenden in den „gesättigten“ Ast ist nur andeutungsweise eingetragen. Zum Vergleich ist auch der Verlauf der Elektronentemperatur dargestellt. Die strichpunktierte Linie gilt für sehr kleine Stromdichten [14]; sie stellt demnach eine Grenzkurve dar, derart, daß die tatsächlichen Temperaturen stets darunter liegen. Der Kurvenverlauf von Gas- und Elektronentemperatur zeigt deutlich den Übergang vom

nichtisothermen zum isothermen Plasma. Danach erfolgt die Ausbildung einer thermischen Säule bei um so niedrigeren Drucken je höher die Entladungsstromdichte gewählt wird.

Die Trägerdichte der thermischen Säule ergibt sich aus der SAHA-Gleichung, welche man für kleinen thermischen Ionisierungsgrad  $N_+/N \ll 1$  für Quecksilberdampf schreiben kann:

$$\frac{N_+}{N} \approx 1,58 \cdot 10^{-2} \frac{T^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{p}} e^{-\frac{60240}{T}}$$

Die zahlenmäßige Auswertung zeigt, daß der Übergang von der Diffusionssäule in die thermische Säule bei Temperaturen über 4000 K liegt und wie bereits erwähnt, sowohl vom Gasdruck als auch von der

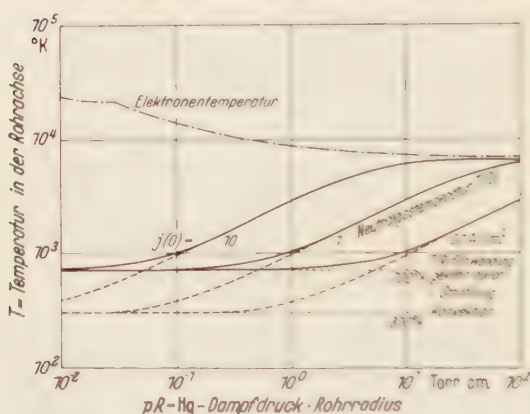


Fig. 4. Neutralgastemperatur in der Achse des Entladungsrohres  $T(0)$  in Abhängigkeit von Rohrradius  $R$  und Quecksilberdampfdruck  $p$  für verschiedene Entladungsstromdichten  $j(0)$  und Wandtemperaturen  $T(R)$  bei örtlich konstanter Neutralgasdichte.

Entladungsstromdichte abhängig ist. Infolge der thermischen Anregung bzw. Ionisierung ist bei diesen hohen Temperaturen außer der klassischen auch noch die nichtklassische Wärmeleitung des Neutralgases [17] zu berücksichtigen.

### B. Die positive Säule bei inhomogener Gastemperatur.

Man wird zwei verschiedene Fälle zu unterscheiden haben:

a) Die Gastemperatur ist nicht so hoch, daß merkliche Temperaturionisation besteht ( $T(0) \approx 4000^\circ$ ): dann wird es sich offenbar um eine Diffusionssäule handeln, bei welcher radiale Gasdichteunterschiede zu berücksichtigen sind.

b) Die Gastemperatur ist so hoch, daß merkliche Temperaturionisation besteht ( $T(0) \approx 4000^\circ$ ): dann wird sich die Säule auf den heißen Entladungsteil einzuschnüren beginnen.

Während der Fall b bereits von W. WEIZEL und G. SCHMITZ [18] behandelt wurde, ist dem Autor für den Fall a noch keine Veröffentlichung bekannt.

Wie schon erwähnt wurde, gilt bei der Betrachtung stationärer Zustände für das Neutralgas die Bedingung  $p = \text{const.}$  d.h. der Gasdruck wird örtlich überall konstant gesetzt, wobei die Gasdichte gemäß

$N = p/kT$  örtlich durchaus verschieden sein kann, je nach der dort herrschenden Temperatur. Bei der Beschreibung der Diffusionssäule bildet man bekanntlich eine Trägerbilanz, indem man in einem Raumelement die durch Elektronenstoß entstehenden

$$S_{0+} N = S_{0+} \frac{T_1 p N_1}{T} N$$

und die abwandernden

$$\left( \frac{D_{a1} \cdot T}{T_1 \cdot p} \cdot \frac{dN}{dx} \right)$$

Ladungsträger gleichsetzt.

Damit erhält man eine Differentialgleichung, die sich durch die Berücksichtigung der Temperaturverteilung über den Entladungsquerschnitt von der bekannten Formel für die SCHOTTKYSche Diffusionssäule unterscheidet:

$$T^2(r) \left[ \frac{d^2 N}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dN}{dr} \right] - A^2 N = 0,$$

wobei für  $A^2 = S_{0+} N_0 p^2 T_1^2 D_{a1}$  und für den radialen Temperaturverlauf etwa  $T(r) \approx T(R) + T(0) [1 - (r/R)^2]$  gesetzt werden kann) deren Lösung jedoch hier nicht weiter behandelt werden soll. Solange nur durch unelastische Elektronenstöße Ionen erzeugt werden, wird infolge der Gasverdünnung in der Rohrachse dort auch die Trägerdichte verringert, ähnlich wie dies von STEENBECK für den Fall der Gasverdrängung infolge des Elektronen-Partialdruckes errechnet wurde [19]. Außerdem wird in der Rohrachse die Beweglichkeit und der Diffusionskoeffizient der Träger erheblich größer sein als an der Wandung. Die Einschnürung wird demnach erst bei überwiegender thermischer Ionisierung erfolgen.

### 3. Das nichtstationäre Problem.

#### A. Die Ermittlung der Druckänderung.

Schon die Berechnung der stationären Verhältnisse führte auf eine nichtlineare Differentialgleichung. Bei der Betrachtung der nichtstationären Verhältnisse können jedoch die noch erheblich größeren mathematischen Schwierigkeiten nur dadurch überwunden werden, daß der Koeffizient der Wärmeleitung bei den Integrationen konstant gesetzt [9] und seine Temperaturabhängigkeit erst bei der Auswertung berücksichtigt wird.

Für den Abkühlungsvorgang des Neutralgases nach dem Abschalten der Gasentladung kann für das zylindersymmetrische Wärmeleitungsproblem geschrieben werden:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{\rho c_v}{\kappa} \frac{\partial T}{\partial t},$$

$\frac{\kappa}{\rho c_v} \left[ \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right]$  wird als Temperaturleitfähigkeit bezeichnet.

Die Lösung lautet bekanntlich [20]

$$T(r, t) = T(0, 0) + \sum_{n=1}^{\infty} A_n J_0(a_n r) e^{-t/\tau_n},$$

wobei  $a_n$  die Wurzel von  $J_0(a_n R) = 0$ :

$$a_1 R = 2,405,$$

$$a_2 R = 5,520 \quad [21],$$

und  $\tau_n = \frac{\varrho c_v}{\kappa a^2 n^2}$  die thermische Zeitkonstante darstellen. Es genügt offenbar das erste Glied der Reihe mit  $n=1$  zu bestimmen, da der Absolutwert der weiteren Glieder schnell abnimmt. Da das Produkt aus spezifischer Wärme und Dichte für einatomige Gase  $\varrho c_v = \frac{5}{2} k N$  beträgt, erhält man zahlenmäßig

$$\varrho c_v = 2,07 \cdot 10^{-23} \cdot N \left[ \frac{\text{Ws}}{\text{grad cm}^3} \right],$$

und für die thermische Zeitkonstante

$$\frac{\tau}{R} = 2,2 \cdot 10^2 \frac{\text{p}}{T^2} \left[ \frac{\text{s grad}^2}{\text{cm}^2 \text{Torr}} \right],$$

wobei nunmehr die Temperaturabhängigkeit des Wärmeleitkoeffizienten berücksichtigt ist. Die Abkühlung erfolgt demnach bei hohen Temperaturen zuerst schnell und mit zunehmender Abkühlung immer langsamer. Beim Erwärmen des Neutralgases beim Einschalten einer Entladung werden die Verhältnisse noch schwieriger dadurch, daß mit steigender Temperatur sowohl die Wärmeleitfähigkeit als auch (bei konstantem Volumen) der Gasdruck zunimmt. Da jedoch mit wachsendem Gasdruck auch die Volumenverluste ansteigen, sind damit auch bereits die Schwierigkeiten bei der Vorausberechnung des zeitlichen Verlaufs des Temperaturanstiegs angedeutet.

Für die zu untersuchenden Dampfströmungen ist der genaue zeitliche Temperaturverlauf nicht erforderlich, es genügt die Feststellung, daß die Gastemperatur praktisch unverzögert (mit einer „mittleren“ Zeitkonstante von etwa  $10^{-5}$  sec) dem Entladungsverlauf folgt. Eine Feststellung, die bereits GÜNTHERSCHULZE [2] getroffen hat.

### B. Betrachtung der Dampfströmungen.

Die Dampfströmung, welche bei Entladungsgefäßen mit flüssiger Hg-Kathode zu den Kondensationsflächen strömt, soll hier unberücksichtigt bleiben. Unter dieser Voraussetzung ist der stationäre Zustand dann dadurch gekennzeichnet, daß im gesamten Entladungsgefäß konstanter Druck herrscht und keine stationären Dampfströmungen bestehen. Bei zeitlich veränderlichen Entladungen wird jedoch sowohl



die Gastemperatur als auch der Gasdruck räumlichen und zeitlichen Schwankungen unterworfen sein. Als Folge dieser Druckunterschiede werden im allgemeinen laminare Dampfströmungen [6] entstehen, für deren Geschwindigkeit die Schallgeschwindigkeit die natürliche obere Grenze darstellt. Im Falle unendlich schneller periodischer Strom- bzw. Temperaturänderung werden jedoch die Verhältnisse besonders einfach dadurch, daß dann die Gasdichte praktisch zeitlich konstant bleibt.

Rein schematisch wird man die Vorgänge an Hand von Fig. 2 folgendermaßen beschreiben können:

Beim Einschalten der Entladung sei der Gaszustand anfangs durch  $(pR)_0$  und  $T(R)$ , bzw. durch den Arbeitspunkt  $A$  bestimmt. Sobald das Gas durch die Entladung erhitzt wird und seine Temperatur zunimmt, wird auch der Druck entsprechend ansteigen, da vorerst ein Druckausgleich durch Dampfströmung nicht erfolgen soll. Die Temperatur steigt dabei solange bis die für eine bestimmte Stromdichte definierte stationäre „Kennlinie“ für konstante Gasdichte erreicht ist (Punkt  $B$ ). Auf diese Erhitzung (bei konstanter Gasdichte) folgen nun Gasströmungen, die in Entladungsgefäßen, welche außer dem eigentlichen Entladungsraum noch einen elektrisch inaktiven Raum („Kondensraum“, „Dom“ usw.) besitzen, sowohl einen radialen Druckausgleich als auch eine Druckabsenkung auf den ursprünglich vorhandenen Druck herbeiführen (Punkt  $C$ ). In Entladungsgefäßen ohne derartige „inaktive“ Räume wird nur ein radialer Druckausgleich erfolgen (Punkt  $C'$ ); demgemäß wird in solchen Gefäßen schon bei geringeren Stromdichten eine Einschnürung der Entladung erfolgen als in Gefäßen mit Druckausgleichsräumen. Der vorstehend beschriebene Vorgang wird in Wirklichkeit nicht in dieser schematischen Form erfolgen. Sicher wird bereits während der Gaserhitzung auch eine gewisse Ausströmung einsetzen und ebenso wird vermutlich, da die Ausströmung stoßartig erfolgt, anschließend noch eine geringe Rückströmung stattfinden. Mit anderen Worten, der Ausgleichvorgang zwischen den beiden durch den gleichen Druck aber verschiedene Temperatur bezeichneten Punkten ( $A$  und  $C$ ) wird voraussichtlich nicht längs des vorstehend beschriebenen gebrochenen Linienzuges erfolgen, sondern längs der strichpunktiert eingezeichneten Kurve. Beim Abschalten der Entladung kühlt

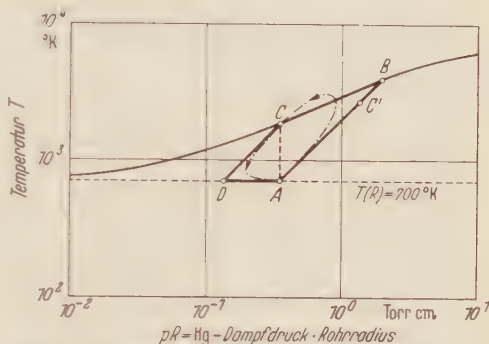


Fig. 2. Temperatur- und Druckänderungen beim Ein- und Ausschalten von Entladungen.

sich das Gas in jedem Falle zuerst gemäß  $N = \text{const}$  bis auf den durch die Wandung bestimmten Temperaturwert ab. Wenn nur ein aktiver Entladungsraum vorhanden ist, dann entsteht auch nur eine radiale Druckausgleichsströmung ( $C' \rightarrow A$ ). Sobald jedoch auch noch inaktiver Raum zur Verfügung steht, wird aus diesem solange Gas in den Entladungsraum einströmen, bis im gesamten Gefäß ein einheitlicher Druck besteht.

In Fig. 2 ist dieser Vorgang durch die gebrochene Linie  $C-D-A$  dargestellt.

Die Intensität der Dampfströmungen ist abhängig von den Druckdifferenzen, die sich infolge der Temperaturänderungen ergeben. Indem man die schematische Darstellung von Fig. 2 zugrundelegt, erhält man für die hier interessierenden Druckdifferenzen: beim *Erwärmen* den Druckunterschied zwischen den Punkten  $A$  und  $B$  und beim *Abkühlen* den Druckunterschied zwischen den Punkten  $C$  und  $D$ . Bei der Betrachtung dieser Druckdifferenzen ist zu bedenken, daß in Fig. 2 ein logarithmi-

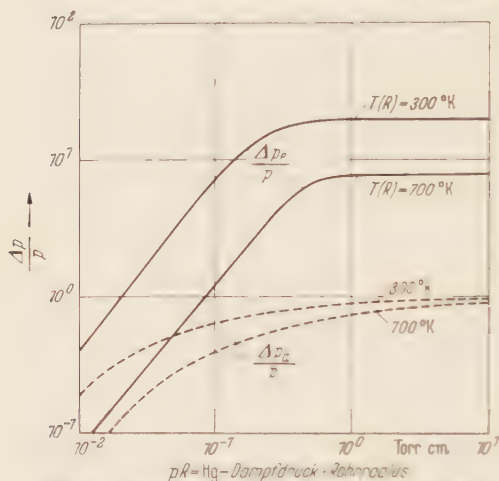


Fig. 3. Verhältnis der maximalen Druckdifferenzen zu Einschalt- ( $\Delta p_e$ ) und Ausschalt- ( $\Delta p_a$ ) unter stationärem Druck ( $p$ ) für eine Stromdichte an der Axial-Entladungsrohres  $j(0) = 10 \text{ Amp. cm}^2$  und Wandtemperaturen  $T(R) = 300^\circ \text{ K}$  bzw.  $700^\circ \text{ K}$ .

scher Maßstab gewählt ist, so daß schon aus diesem Grunde der Erwärmungsvorgang, welcher immer bei höheren Drucken erfolgt, als sie am Beginn des Entladungsvorganges bestanden, heftigere Strömungen verursacht als der Abkühlungsvorgang, durch welchen kurzzeitig ein geringer Unterdruck entsteht. In Fig. 3 ist das Verhältnis der maximalen Druckdifferenzen zu den stationären Druckwerten graphisch dargestellt. Aus dem Kurvenverlauf ist klar ersichtlich, daß die beim Einschalten auftretenden Druckdifferenzen in jedem Falle größer sind, als beim Ausschalten, wobei die Wandtemperatur und die Stromdichte als Parameter erscheinen. In Fig. 3 ist das Druckverhältnis für die axiale Entladungsstromdichte von  $j(0) = 10 \text{ Amp. cm}^2$  und eine Wandtemperatur von 300 bzw. 700° K dargestellt, wodurch die obige Feststellung nochmals bestätigt wird, daß bei kühlerer Wandung die „Atmung“ verstärkt in Erscheinung tritt. In jedem Falle werden aber die das Ausströmen verursachenden Kräfte rund eine Größenordnung größer sein, als diejenigen, die das Einstömen hervorrufen. Da andererseits für die strömende Gasmenge allein die Dichte-

differenz zwischen den Punkten A und C maßgeblich ist, wird man folgern dürfen, daß die Gasmenge beim Ein- und Ausströmen zwar gleich groß, die Strömungsgeschwindigkeit jedoch stark verschieden sein wird. Beim Ausströmen wird man eine sehr heftige Dampfströmung unter Umständen mit schwingungsartigem Charakter, erwarten müssen, während das Einstömen im wesentlichen in Form einer langsamen Ausgleichsströmung erfolgen wird.

### Anhang.

Die Betrachtung des zylindersymmetrischen Falles bei konstantem Druck über den Entladungsquerschnitt führte auf eine bisher noch nicht gelöste Differentialgleichung. Im folgenden soll die Zulässigkeit der verwendeten Näherungslösung dadurch erwiesen werden, daß der gleiche Vorgang als *ebenes Problem* betrachtet wird, in welchem Falle beide Differentialgleichungen lösbar sind.

#### a) Homogene Neutralgasdichte.

Für den Fall einer über den Entladungsquerschnitt konstanten Neutralgasdichte erhält man für die Bestimmung der Temperaturverteilung die Differentialgleichung

$$T \frac{d^2 T}{dx^2} + \left( \frac{dT}{dx} \right)^2 + \frac{Q(x)}{A} = 0,$$

deren Integration für eine Verteilung der Volumenverluste gemäß  $Q(x) = Q(0) \cos^2 \frac{\pi x}{2d}$  durchgeführt wird. (Die Berechtigung für dieses Vorgehen folgt aus der Beobachtung, daß mit zunehmender Neutralgaserwärmung die Entladung sich einzuschnüren beginnt.)

Mit Hilfe der Substitution  $u = T^2$  und den Grenzbedingungen

$$x = 0: \frac{dT}{dx} = 0$$

und

$$x = \pm d: T = T_w$$

erhält man für die Temperaturverteilung

$$T = \left\{ T_w^2 + \frac{Q(0)}{A} \frac{d^2}{2} \left[ \frac{2}{\pi^2} \left( 1 + \cos \frac{\pi x}{d} \right) + \left( 1 - \frac{x^2}{d^2} \right) \right] \right\}^{\frac{1}{2}},$$

Für die Temperatur in der Symmetrieebene ergibt sich

$$T(0) = \left[ T_w^2 + \frac{Q(0)}{A} d^2 0,7 \right]^{\frac{1}{2}},$$

und wenn man  $Q(0) = 2,8 \cdot 10^3 \sqrt{T_-} j(0) (p/T)^2$  setzt

$$T(0) = \left[ T_w^2 + 1,2 \cdot 10^{10} \sqrt{T_-} j(0) \left( \frac{p}{T} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

bzw. für  $T_w \ll T(0)$

$$T(0) \approx 350 \sqrt{T_-} \sqrt{j(0)} \sqrt{p d}.$$

### b) Konstanter Gasdruck.

Läßt man bei konstantem Neutralgasdruck als Folge der Temperaturerhöhung radiale Gasdichteänderungen zu ( $N = p/kT$ ), dann muß dieser Einfluß in der örtlichen Verteilung der Volumenverluste berücksichtigt werden

$$Q(x) = \frac{Q^*(x)}{T^2},$$

womit dann die die Temperaturverteilung beschreibende Differentialgleichung für den ebenen Fall

$$T^2 \left[ T \frac{d^2 T}{dx^2} + \left( \frac{dT}{dx} \right)^2 \right] + \frac{Q^*(x)}{A} = 0$$

lautet.

Mit Hilfe der Substitution  $u = T^2$  erhält man  $u \cdot \frac{d^2 u}{dx^2} = -2 \frac{Q^*(x)}{A}$ , deren Lösung gleichfalls sofort angegeben werden kann, wenn man für die örtliche Verteilung der elastischen Verluste wieder

$$Q^*(x) = Q^*(0) \cos^2 \frac{\pi x}{2d}$$

annimmt und überdies den Einfluß der Wandtemperatur vernachlässigt. Damit lautet die Differentialgleichung

$$u \cdot \frac{d^2 u}{dx^2} = - \frac{2 Q^*(0)}{A} \cdot \cos^2 \frac{\pi x}{2d}$$

und kann mit dem Ansatz:  $u = A \cos \frac{\pi x}{2d}$  sofort integriert werden

$$T = \left[ \frac{2d}{\pi} \int \sqrt{\frac{2 Q^*(0)}{A}} \cdot \cos \frac{\pi x}{2d} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Für die Temperatur in der Symmetrieebene erhält man

$$T(0) = \left[ \frac{2d}{\pi} \sqrt{\frac{2}{A}} Q^*(0) \right]^{\frac{1}{2}} = 350 \sqrt{T_-} \sqrt{j(0)} \sqrt{p d},$$

d.h. Übereinstimmung mit den für  $N = \text{const}$  berechneten Temperaturwerten.



## Literatur.

- [1] WARBURG, E.: Wied. Ann. **54**, 265 (1895). — [2] GÜNTHERSCHULZE, A.: Z. Physik **11**, 260 (1922). — [3] SIEMENS, A.: Die Erhitzung, eine thermodynamische Kenngröße für Quecksilberdampfgleichrichter. Diss. Berlin 1936. — [4] ENGEL, A. v., u. M. STEENBECK: Wiss. Veröff. Siemens-Werk **15**, 42 (1936). — [5] FETZ, H.: Ann. Phys. **40**, 579 (1941). — [6] DECK, W.: Helv. phys. Acta **15**, 273 (1942). — [7] DECK, W.: Brown Boveri Mitt. **28**, 98 (1944). — [8] SCHMALENBERG, W.: Über die periodischen Druck- und Dichteschwankungen im Anodenraum von Groß-Stromrichtern. Diss. Berlin 1943. — [9] PACHNER, J.: Elektrotechnický Obzor **37**, 385 (1948). — [10] SOMMERMEYER, K.: Ann. Phys. **13**, 315 (1932). — [11] SOMMERMEYER, K.: Ann. Phys. (5) **28**, 240 (1937). — [12] KAMKE, E.: Differentialgleichungen. Leipzig 1942. — [13] WASSERRAB, TH.: Z. Physik **127**, 324 (1950). — [14] WASSERRAB, TH.: Z. Physik **128**, 312 (1950). — [15] ROMPE, R., u. M. STEENBECK: Ergebn. exakt. Naturw. **18**, 257 (1939). — [16] UYTERHOEVEN, W.: Elektrische Gasentladungslampen. Berlin: Springer 1938. — [17] RIEWE, R. H., u. R. ROMPE: Z. Physik **105**, 478 (1937). — [18] WEIZEL, W., u. G. SCHMITZ: Z. Physik **124**, 68 (1944). — [19] STEENBECK, M.: Wiss. Veröff. Siemens-Werk **18**, 318 (1939). — [20] WEYRICH, R.: Die Zylinderfunktionen und ihre Anwendungen. Leipzig u. Berlin 1937. — [21] JAHNCKE, E., u. F. EMDE: Funktions tafeln. Leipzig u. Berlin 1938.

Mannheim, Brown, Boveri & Cie. AG.

## Untersuchungen der räumlichen Verteilung der Röntgen-Bremsstrahlung einer 5 MeV-Elektronenschleuder.

Von

H. KULENKAMPFF, M. SCHEER und R. SCHITTENHELM.

Mit 7 Figuren im Text.

(Eingegangen am 5. Dezember 1950.)

An der Elektronenschleuder der Siemens-Reiniger-Werke in Erlangen, bei der die Elektronen in einem definierten Strahl herausgeführt werden können, wurden mittels des Kernphotoeffektes an Be Messungen der räumlichen Verteilung der Bremsstrahlung verschiedener Antikathodenmaterialien (Al, Cu, W) und bei verschiedenen Dicken ausgeführt. Die Form der Verteilungskurven und die relativen Intensitäten sind in guter Übereinstimmung mit den Aussagen der Strahlungstheorie bei Berücksichtigung der Vielfachstreuung der Elektronen in dickeren Schichten.

### Einleitung.

Die Emission der Röntgen-Bremsstrahlung erfolgt bevorzugt in Richtung der sie erzeugenden Elektronen; der mittlere Winkel der Ausstrahlung, gemessen gegen die Richtung der Elektronen, ist ungefähr von der Größe  $\theta_m \approx \frac{mc^2}{I}$  (oder  $\cos \theta_m \approx \beta$ ). Wenn die Antikathode nicht sehr dünn ist, wird allerdings die Vorzugsrichtung durch Diffusion der Elektronen beeinträchtigt, bei mittleren Elektronenenergien so stark, daß sich bei einer normalen Röntgenröhre eine nahezu kugelsymmetrische Verteilung ergibt. Mit wachsender Energie nimmt aber außer  $\theta_m$  auch der mittlere Streuwinkel der Elektronen in ungefähr gleicher Weise ab, so daß bei Energien  $I$ , die merklich größer als die Ruhenergie  $mc^2$  sind, auch bei Mitwirkung von Elektronendiffusion eine erhebliche Konzentration der Strahlung zu erwarten ist.

Schon die ersten Beobachtungen der Röntgenstrahlung von Elektronenschleudern (Betatron) haben dies qualitativ bestätigt<sup>1</sup>. Genauere Messungen der Winkelverteilung sind ausgeführt worden von ALLEN-WILLIAMS und APPLEYARD<sup>2</sup> sowie von LAWSON<sup>3</sup> bei Energien von 14 bzw. 10 MeV; in einer kurzen Mitteilung haben kürzlich LEES und METCALFE<sup>4</sup> über Messungen bei 24 MeV berichtet. Die Ergebnisse

<sup>1</sup> Zusammenfassende Darstellungen bei: KOPFERMANN, H.: *Ergebn. exakt. Naturw.* **22**, 13 (1949). — MAYNEORD, W. V.: *Brit. J. Radiol. Suppl.* **1950**, No 2.

<sup>2</sup> ALLEN-WILLIAMS, D. J., u. R. K. APPLEYARD: *Brit. J. Radiol.* **22**, 106 (1949).

<sup>3</sup> LAWSON, J. D.: *Proc. phys. Soc., Lond.* **63**, 653 (1950).

<sup>4</sup> LEES, D. J., u. L. H. METCALFE: *Proc. phys. Soc., Lond.* **63**, 661 (1950).

zeigen die erwartete Größenordnung der Breite des Strahlungsdiagramms, sie lassen aber keine allgemeineren Schlußfolgerungen zu, weil bei den verwendeten Beschleunigungsanlagen (Betatron oder Synchrotron) das Auftreffen der Elektronen auf die Antikathode hinsichtlich wirksamer Dicke und Diffusion der Elektronen schlecht bestimmt ist. Bei diesen Anlagen befindet sich nämlich die Elektronenquelle *außerhalb* des Sollkreises, auf dem die Elektronen beschleunigt werden; am Ende der Beschleunigung werden sie in üblicher Weise durch eine Störung nach innen oder außen getrieben, wobei sich jedoch der Bahnradius so langsam verändert, daß die Elektronen nur ganz streifend auf eine außerhalb oder innerhalb des Sollkreises angebrachte Antikathode treffen können.

Es ist ein besonderer Vorteil der von GUND<sup>1</sup> bei den Siemens-Reiniger-Werken in Erlangen konstruierten Elektronenschleuder, daß die Elektronenquelle sich *innerhalb* des Sollkreises befindet; dadurch ist es möglich, mit einer von GUND und REICH<sup>2</sup> entwickelten Anordnung die Elektronen in einem gut definierten Strahl herauszuführen. Durch besonderes Entgegenkommen der Siemens-Reiniger-Werke war es uns möglich, an der im Erlanger Werk befindlichen Elektronenschleuder bei 5 MeV Messungen der Winkelverteilung der Röntgenstrahlung mit Antikathoden aus verschiedenen Materialien (Al, Cu, W) und verschiedener Dicke auszuführen. Allerdings konnten bei beschränkten Raumverhältnissen, und weil die Schleuder in der gleichen Zeit auch für andere Zwecke benutzt wurde, nur einfache Meßanordnungen benutzt und keine besonderen Änderungen an der Schleuder vorgenommen werden. Infolgedessen haben unsere Ergebnisse noch vorläufigen Charakter; sie sollen trotzdem im folgenden mitgeteilt werden, weil die Schleuder inzwischen abgebaut werden mußte und weil es deshalb unbestimmt ist, wann eine wünschenswerte Wiederaufnahme und Vervollständigung der Messungen möglich sein wird.

## I. Versuchsanordnung und Meßmethode.

Die Versuchsanordnung ist schematisch in Fig. 1 dargestellt. Links sind das Beschleunigungsgefäß mit Pumpansatz *P* und die Lage des Eisenjoches Fe der Elektronenschleuder angedeutet. Nach dem von GUND und REICH (l. c.) entwickelten Verfahren werden die Elektronen am Ende der Beschleunigungsperiode durch einen Störimpuls vom Sollkreis *S* nach außen getrieben und gelangen am Rande des stabilisierenden Bereiches, wo sich der Bahnradius rasch vergrößert, in das elektrische

<sup>1</sup> GUND, K.: Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-naturwiss. Kl. 1946, 9. — Naturwiss. 34, 343 (1947). — Diss. Göttingen (unveröff.) 1947.

<sup>2</sup> GUND, K., u. H. REICH: Z. Physik 126, 383 (1949).

Feld des Ablenkkondensators  $K$ , durch den ein definierter Elektronenstrahl nach außen gelenkt wird. Zur Erhöhung der Ausbeute ist in der Anordnung von GUND und REICH in einem bestimmten Abstand vor dem Ablenkkondensator eine Streufoleie vorgesehen. Da diese eine zusätzliche Winkeldivergenz des herausgelenkten Elektronenstrahles hervorruft, wurde hier unter Verzicht auf maximale Intensität die Streufoleie weggelassen.

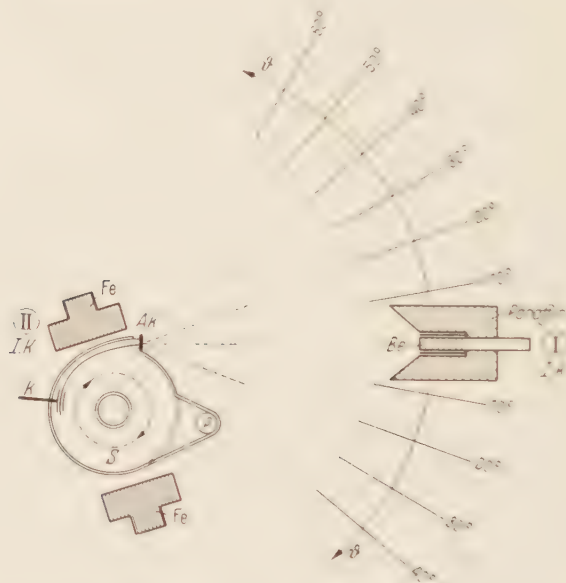


Fig. 1. Schema der Versuchsanordnung. Links Schnitt durch Magnetpoch (Fe) und Vakuumgefäß mit Pumpansatz  $P$  der Elektronenschleuder;  $S$  Solldkreis;  $K$  Ablenkkondensator (schematisch);  $AK$  Antikathode. Rechts Meßanordnung;  $Be$  Beryllium-Zylinder; die  $Rh$  Folie befindet sich zwischen diesem und dem Paraffin.  $I.K.$  Ionisationskammer (Kontroll-Dosimeter).

An passender Stelle des Beschleunigungsgefäßes ist ein Messingansatz  $AK$  angelötet, dessen Stirnseite mit Folien oder Blechen aus den gewünschten Materialien abgeschlossen ist. Diese dienen als Antikathode, auf die der Elektronenstrahl senkrecht auftrifft. Die Ausdehnung des „Brennflecks“ beträgt in der Breite ( $\perp$  Zeichenebene) etwa 12 mm, in der Höhe etwa 5 mm. Die Winkeldivergenz des Elektronenstrahles in der Beobachtungsebene ergibt sich unter Berücksichtigung der aufspaltenden Wirkung des Magnetfeldes zu etwa  $\pm 1,5^\circ$ . Das Auswechseln der Antikathode erforderte eine größere Betriebsunterbrechung; da hierbei genau gleichbleibende Betriebsverhältnisse nicht gewährleistet waren, wurde zum Vergleich der Intensitäten verschiedener Materialien ein besonderer Ansatz verwendet, bei dem drei Antikathodenbleche im Vakuum verschoben werden konnten.



Zur Messung der Intensität der Röntgenstrahlung ist eine Methode erwünscht, die den langwelligen Teil der Strahlung unterdrückt und möglichst wenig auf begleitende Elektronen anspricht. Es wurde deshalb der Kernphotoeffekt an Beryllium benutzt. Dieser setzt oberhalb der Quantenenergie von 1,62 MeV scharf ein; bei einer Energie von 5 MeV wird also nur der Spektralbereich von der Grenzfrequenz  $\nu_0$  bis  $\nu_0/3$  gemessen. Das Be stand in Form einzelner Scheiben zur Verfügung, aus denen ein zylindrischer Körper von 25 mm Durchmesser und 8 cm Länge zusammengesetzt wurde. Zur Bremsung der ausgelösten Neutronen ist das Be mit einem Paraffinklotz von 18 cm Durchmesser umgeben. Da das Röntgenstrahlbündel ohne unerwünschte Sekundärwirkungen nicht durch irgendwelche Blenden begrenzt werden kann, muß möglichst vermieden werden, daß von der Stirnfläche des Paraffinklotzes gestreute Strahlung auf das Be wirken kann. Zu diesem Zweck ist der Paraffinklotz vorne kegelförmig ausgedreht unter einem Winkel von  $40^\circ$ , der so bemessen ist, daß Streustrahlung durch COMPTON-Effekt soviel langwelliger geworden ist, daß sie im Be nicht mehr wirken kann. Streng genommen müßte allerdings der Be-Körper vor, nicht hinter der Spitze dieses Kegels liegen, was jedoch aus Intensitätsgründen nicht möglich war; die hierdurch hervorgerufene Unschärfe ist geringfügig. Der Abstand zwischen Antikathode und dem Be betrug 55 cm, die Winkelauflösung der Meßeinrichtung demnach  $\pm 2^\circ$ .

Die Messung der Neutronenintensität erfolgte in üblicher Weise durch Aktivierung einer Folie aus Rhodium (bei einem Teil der Messungen auch Silber). Das Rhodium umgab als zylindrische Folie unmittelbar den Be-Körper; seine Aktivität wurde mit einem dünnwandigen  $\beta$ -Zählrohr gemessen. In Vorversuchen wurde die günstigste Bestrahlungszeit zu 60 sec ermittelt; in den anschließenden 60 sec, beginnend 5 sec nach Ende der Bestrahlung, wurde die  $\beta$ -Aktivität bestimmt. Es ergaben sich in dieser Zeit im Maximum der weiter unten wiedergegebenen Kurven etwa 200 Impulse; der Nulleffekt der Zählordnung betrug etwa 30 Impulse min. Alle Messungen wurden mehrmals, mindestens viermal, wiederholt, in verschiedener Reihenfolge der Winkel.

Da eine Elektronenschleuder nicht völlig konstant arbeitet, wurde als Kontrollinstrument („Monitor“) eine Kugel-Ionisationskammer verwendet, die bei Messung der Verteilungskurven in der in Fig. 1 mit I bezeichneten Stellung, jedoch oberhalb der horizontalen Mittelebene, angebracht war. Beim Intensitätsvergleich verschiedener Antikathoden war dies natürlich nicht möglich. Bei diesen Meßreihen befand sie sich in Stellung II im Bereich der vom Ablenkkondensator kommenden Strahlung; dies ist zwar nicht so sicher, aber diese Messungen konnten in viel rascherer Aufeinanderfolge ausgeführt werden.

## II. Ergebnisse.

### 1. Allgemeines.

Bei einer in allen Versuchsreihen festgehaltenen (kinetischen) Energie der Elektronen  $U = 5,0$  MeV wurden Messungen an 3 Elementen verschiedener Ordnungszahlen durchgeführt und hierfür ausgewählt: 74 W, 29 Cu, 13 Al. Diese wurden in einer ersten Meßreihe als „dicke Antikathoden“ verwendet, d.h. in solchen Schichtdicken, daß die Elektronen voll ausgenutzt werden; in weiteren Meßreihen wurde bei allen 3 Elementen die Abhängigkeit der Winkelverteilung von der Schichtdicke

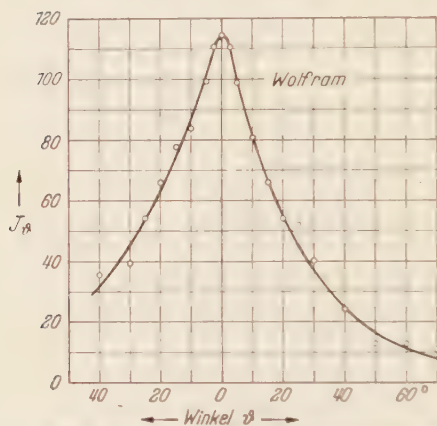


Fig. 2. Beispiel einer Meßreihe: Verteilungskurve einer WOLFRAM-Antikathode, dicke Schicht (1,8 mm);  $U = 5$  MeV.

untersucht, wobei es jedoch bisher nicht möglich war, zu extrem dünnen Schichten überzugehen, in denen die Diffusion der Elektronen noch keine Rolle spielt.

Die Messungen konnten nach der einen Seite nur bis zu einem Winkel von etwa  $40^\circ$  ausgeführt werden, weil weiterhin der Pumpansatz der Elektronenschleuder im Wege ist. Nach der anderen Seite konnten sie bis etwa  $60^\circ$  ausgedehnt werden; bei noch größeren Winkeln trat eine zunehmende Störstrahlung auf, die von Elektronen herrührt, die auf den Ablenkkondensator treffen.

Als Beispiel ist in Fig. 2 die unmittelbar gemessene Verteilungskurve an Wolfram in dicker Schicht dargestellt<sup>1</sup>. Es zeigt sich, daß eine allgemeine Strahlung überlagert ist, die von rechts nach links zunimmt; sie stammt offenbar von Elektronen, die am Ablenkkondensator vorbeilaufen und zum Teil auf die Seitenwände des Antikathodenansatzes treffen, zum größeren Teil, an diesem vorbeiläufend, auf die Seitenwand des Beschleunigungsgefäßes, die von früheren Versuchen her an dieser Stelle ein breites, mit Cu-Folie abgedecktes Fenster hat. Es war bisher nicht möglich, diese allgemeine Strahlung zu reduzieren oder ihren Betrag und Verlauf unmittelbar zu messen; sie mußte deshalb angenähert durch ein rechnerisches Verfahren in Abzug gebracht werden. Hierfür bieten sich die beiden Anhaltspunkte, daß die wahre Form der Verteilungskurven sicher symmetrisch zur Mittellinie und daß der

<sup>1</sup> In den Fig. 2—6 sind die Ordinatenwerte (= relative Intensitäten  $J_\theta$ ) den bei der Aktivitätsbestimmung erhaltenen Impulszahlen proportional gesetzt und so normiert, daß sich für  $\theta = 0^\circ$  bei der korrigierten Wolframkurve (Fig. 5)  $J_0 = 100$  ergibt.

allgemeine Untergrund bei verschiedenen Antikathodenmaterialien annähernd der gleiche sein muß.

Demgemäß wurden zunächst durch die Meßpunkte ausgleichende Kurven gelegt, diese durch Mittelbildung zwischen rechter und linker Seite symmetrisch gemacht und die Werte für Winkel  $> 40^\circ$  passend angeschlossen. Von diesen Kurven wurde sodann ein für alle Winkel konstanter Untergrund abgezogen. Hierin liegt eine gewisse Willkür, die aber dadurch berechtigt erscheint, daß bei verschiedenen Meßreihen die Verteilung der vagabundierenden Elektronen und damit die Winkelverteilung des Untergrundes etwas schwankte; die Mittelbildung

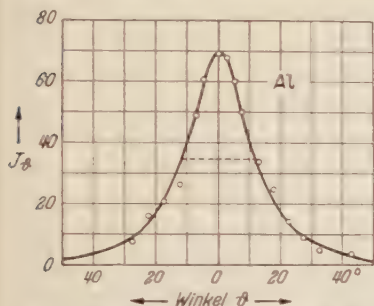


Fig. 3. Verteilungskurve mit Al-Antikathode, dicke Schicht (8 mm);  $U=5$  MeV.  $\circ \circ \circ$  Meßwerte, nach Abzug der Nullstrahlung; ——— theoretisch berechnete Kurve.

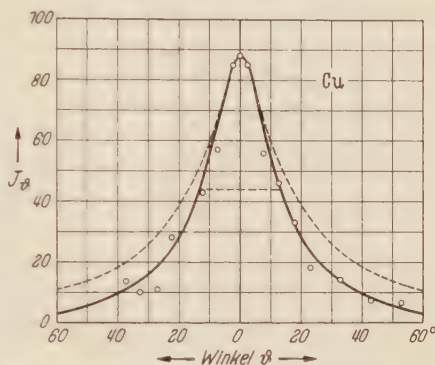


Fig. 4. Verteilungskurve mit Cu-Antikathode, dicke Schicht (2,6 mm);  $U=5$  MeV.  $\circ \circ \circ$  Meßwerte, nach Abzug der Nullstrahlung; ——— theoretisch berechnete Kurve; - - - - mit Ionisationskammer gemessene Kurve.

über mehrere Meßreihen und über die rechte und linke Seite wird also einen weitgehend ausgeglichenen Untergrund ergeben. Der Betrag dieses Untergrundes konnte angenähert aus der Abhängigkeit der bei größeren Winkeln gemessenen Intensität von der Ordnungszahl und Extrapolation auf  $Z=0$  festgelegt werden, und zwar in den Grenzen zwischen etwa 12 und 16% der im Maximum bei  $W$  gemessenen Gesamtintensität. Innerhalb dieser letzten noch verbleibenden Unsicherheit wurde dann die Höhenlage der Kurven durch möglichst gute Angleichung an die im Abschnitt III besprochenen berechneten Kurven festgelegt. Schließlich wurde hieraus rückwärts wieder der zur Korrektur der einzelnen Meßpunkte zu benutzende Verlauf und Wert des Untergrundes bestimmt.

## 2. Ergebnisse für dicke Antikathoden.

Da nur Strahlung mit Frequenzen  $> \nu_0/3$  gemessen wird, sind Schichtdicken von etwa  $2/3$  der Reichweite der Elektronen ausreichend; größere Dicken würden nur eine stärkere Absorption der durchgehenden Röntgenstrahlung bewirken. Die verwendeten Dicken  $d$ , die zum Teil etwas größer waren, sind zusammen mit den Reichweiten  $R$  in Tabelle 1 angegeben.

In Fig. 3, 4 und 5 sind die Ergebnisse für die 3 Elemente dargestellt. Die Meßpunkte sind in der beschriebenen Weise korrigiert; die eingezeichneten Kurven sind nach dem im Abschnitt III behandelten Verfahren theoretisch berechnet. Die relativen Höhen der Kurven sind

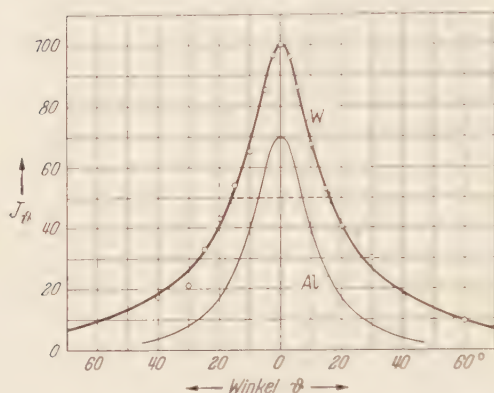


Fig. 5. Verteilungskurve mit W-Antikathode, dicke Schicht (4,8 mm);  $U=5$  MeV.  $\circ \circ \circ$  Meßwerte, nach Abzug der Nullstrahlung, ——— theoretisch berechnete Kurve. Zum Vergleich ist die Al-Kurve von Fig. 3 mit eingetragen).

sie ist in Fig. 4 gestrichelt eingetragen. Bei dieser Methode werden in weit stärkerem Maße die langwelligen Anteile der Strahlung ertast und es zeigt sich erwartungsgemäß eine größere Breite, weil in diesem Falle

dabei bezogen auf besondere Messungen, die nur in der  $0^\circ$ -Richtung mit dem oben erwähnten besonderen Ansatz zur raschen Auswechslung verschiedener Antikathoden ausgeführt wurden. Um einen besseren Vergleich zu ermöglichen, ist in Fig. 5 die Al-Kurve von Fig. 3 noch einmal eingezeichnet. An Cu wurde, um den Einfluß der Meßmethode festzustellen, eine Verteilungskurve mittels Ionisationskammer (Kugelkammer eines Dosimeters mit Holzumkleidung) aufgenommen; die stark diffus gewordenen Elektronen mehr zur gemessenen Strahlungsintensität beitragen.

Tabelle 1.

Antikathode	R für 5 MeV		$J_0$	$\Phi$
	mm	d mm		
13 Al	11	8	69	$23^\circ$
29 Cu	3,7	2,6	88	$27^\circ$
74 W	2,1	1,8	100	$32^\circ$

Bemerkenswert ist, daß die Intensität in der  $0^\circ$ -Richtung trotz des großen Unterschiedes der Ordnungszahlen verhältnismäßig wenig verschieden ist, obwohl die Gesamtintensität der Bremsstrahlung annähernd proportional der Ordnungszahl  $Z$  zu erwarten ist. Dieses Ergebnis ist qualitativ leicht zu verstehen: Der mittlere Öffnungswinkel der Strahlung ist bei dicker Schicht im wesentlichen durch die Diffusion der Elektronen gegeben. Der mittlere Raumwinkel bei der Streuung

Die relativen Intensitäten in der Richtung  $\vartheta = 0^\circ$ ,  $J_0$ , sowie die Halbwertsbreiten  $\Phi$  sind in Tabelle 1 zusammengestellt<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Zur genaueren Charakterisierung der Breite genügt allerdings die Größe  $\Phi$  nicht, weil die mathematische Form der Kurven kompliziert ist; vgl. Abschnitt III und Anhang B.



der Elektronen pro Atom ist proportional  $Z^2$ , längs der ganzen Reichweite ( $R$  proportional  $Z^{-1}$ ) oder eines bestimmten Bruchteiles also proportional  $Z$ . Die  $Z$ -fache Gesamtintensität verteilt sich also auf den  $Z$ -fachen Raumwinkel, so daß in grober Näherung die Intensität in der  $\vartheta$ -Richtung unabhängig von  $Z$  zu erwarten wäre. Zum mittleren Streuwinkel der Elektronen kommt jedoch hinzu der elementare Öffnungswinkel der Röntgenstrahlung, der unabhängig von  $Z$  ist; dies bewirkt die etwas geringere Intensität bei den leichteren Elementen.

Die größere Gesamtintensität bei großen  $Z$  macht sich geltend in einer zunehmenden Verbreiterung der ganzen Kurve und vor allem in einer Auffüllung der Ausläufer bei großen Winkeln. Dazu sei darauf hingewiesen, daß die Kurven die Intensitäten ( $J_\vartheta$ ) pro Raumwinkeleinheit darstellen, daß also zur Gesamtintensität ( $J_\vartheta \cdot \sin \vartheta$ ) diese Ausläufer verhältnismäßig viel beitragen.

Bei praktischen Anwendungen kann es erwünscht sein, nur einen engen Strahlenkegel zu haben und es könnte deshalb unter Umständen zweckmäßig sein, als Antikathode nicht ein schweres, sondern ein leichtes Element zu verwenden. Man verliert dabei in einem engen Winkelbereich nur verhältnismäßig wenig an Intensität, aber man vermeidet, daß Strahlung unter größeren Winkeln auftritt, die doch nur mit einem großen Aufwand an Blei weggefiltert werden müßte. Noch günstiger ist es allerdings, ein leichtes Element auf der Vorderseite mit einer dünnen Schicht eines schweren Elementes zu versehen.

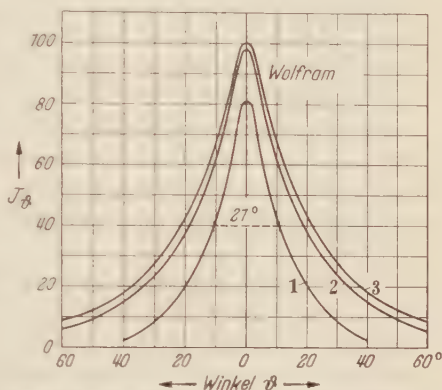


Fig. 6. Verteilungskurven mit W-Antikathoden verschiedener Dicke  $d$  (ausgeglichene gemessene Kurven);  $U = 5$  MeV. Kurve 1:  $d = 0,4$  mm; Kurve 2:  $d = 0,5$  mm; Kurve 3:  $d = 1,8$  mm. (Bei Kurve 1 ist der Anteil der direkten Elektronenwirkung abgezogen.)

### 3. Ergebnisse bei verschiedenen Schichtdicken.

Bei den gleichen 3 Elementen wurden die Verteilungskurven für verschiedene Schichtdicken untersucht. Sie ergeben qualitativ das gleiche Bild, so daß in Fig. 6 nur einige Kurven für W wiedergegeben sind. Der Übersichtlichkeit halber sind Meßpunkte hier weggelassen und nur ausgeglichene Kurven dargestellt; auf einen Vergleich mit berechneten Kurven, wie in Fig. 3–5, wurde hier verzichtet, weil bei dünnen Schichten bereits der Einfluß der durchgehenden Elektronen aus einem Vergleich mit der Theorie entnommen werden mußte. Die

dünnsste Schicht, mit der eine einigermaßen zuverlässige Messung ausgeführt werden konnte, beträgt 0,1 mm, d.h. nur rund 5 % der Reichweite der Elektronen. Sie liefert in der Vorwärtsrichtung bereits den größten Teil der Intensität einer dicken Schicht; die Elektronen sind nach Durchsetzen von 0,1 mm W schon erheblich diffus und werden weiterhin zunehmend gestreut, so daß die Strahlung aus größeren Dicken im wesentlichen zu einer Verbreiterung der Verteilungskurven führt. Eine der Übersichtlichkeit halber in Fig. 6 nicht eingetragene Kurve mit  $d = 1,1$  mm ergibt für  $J_0$  einen um 5 % größeren Wert als die Dicke 1,8 mm; der Abfall bei größerer Schicht ist auf die Absorption der Röntgenstrahlung zurückzuführen.

Bei den dünnsten Schichten treten die Elektronen mit wenig verminderter Energie hindurch und tragen zur gemessenen Neutronenintensität aus dem Be bei, und zwar durch 2 Prozesse:

- a) Die Erzeugung von Neutronen in Be durch Elektronenstoß;
- b) die Erzeugung von Röntgenstrahlung im Be und deren Wirkung auf das Be.

Die Wirkungsquerschnitte für beide Prozesse und ihre Energieabhängigkeit sind nicht so sicher bekannt, daß diese Einflüsse daraus berechnet werden könnten. Versuche zur getrennten experimentellen Bestimmung konnten mit den anwendbaren einfachen Methoden bisher nicht genügend genau ausgeführt werden. Sofern die Wirkung der Elektronen insgesamt gering ist, läßt sich ihr Einfluß auf die Form der Verteilungskurven aber angenähert angeben. Die im folgenden Abschnitt III behandelten theoretischen Ansätze ergeben in einfacher Weise den Anstieg der Röntgenstrahlintensität  $J_0$  allein mit der Schichtdicke der Antikathode. Die Differenz gegenüber dem gemessenen Wert (bezogen auf die größte Schichtdicke) ist als Einfluß der Elektronen anzusehen. Im Falle  $d = 0,1$  mm W beträgt sie bei  $\alpha$  rund 8 % der gemessenen Intensität. Der mittlere Streuwinkel der Elektronen nach Durchsetzen von 0,1 mm W beträgt  $31^\circ$ , die Winkelverteilung der Elektronen muß in sehr guter Näherung eine Gauss-Verteilung sein. Danach läßt sich der Anteil der Elektronenwirkung berechnen; sie ist bei Kurve 1 in Fig. 6 bereits abgezogen.

Bei  $d = 0,5$  mm W ist der mittlere Raumwinkel der Elektronenstreuung etwa 5mal größer, ihre Energie geringer; die Elektronenwirkung ist deshalb hier und erst recht bei noch dickeren Schichten sicher zu vernachlässigen.

Bei dünneren Schichten wächst der Anteil der Elektronenwirkung rasch an (vgl. Abschnitt IV 2 und Fig. 7). Es wäre in diesen Fällen nötig, die durchgehenden Elektronen etwa durch ein besonderes starkes Magnetfeld abzulenken; wegen des dafür nötigen Aufwandes konnten Pläne dazu bisher noch nicht verfolgt werden.

### III. Theoretische Betrachtungen.

Die Verteilungskurven entstehen aus der Überlagerung der Beiträge der einzelnen Schichtelemente, von denen jeder angenähert durch eine GAUSS-Verteilung darzustellen ist. Zweckmäßig wird dabei statt der Schichtdicken (Wegelemente  $s$ ) das Verhältnis

$$x = \frac{s}{R} = \frac{\text{Schichtdicke}}{\text{Reichweite der Elektronen}} \quad (1)$$

benutzt. Im einzelnen erfolgt die Betrachtung am übersichtlichsten in 3 Stufen:

1. Unendlich dünne Schicht: Die exakte Winkelverteilung ist durch die Theorie der Bremsstrahlung nach SCHERZER, SAUTER und SOMMERFELD<sup>1</sup> gegeben, mit einem mittleren Ausstrahlungswinkel  $\vartheta_m = \frac{m c^2}{E}$ ;  $\vartheta_m$  ist als lineares Mittel aufzufassen. Da diese Verteilung schon in äußerst geringen endlichen Schichtdicken durch Diffusion der Elektronen beeinflusst wird, genügt es, sie durch eine GAUSS-Verteilung anzunähern, mit dem mittleren Winkel (bzw. Raumwinkel):

$$\overline{\vartheta_0^2} = 2\omega_0 = \frac{4}{\pi} \vartheta_m^2 = \frac{4}{\pi} \left( \frac{m c^2}{E} \right)^2. \quad (2)$$

Weiterhin soll  $\omega_0$  auch die Winkelöffnung des primären Elektronenstrahles und die der Meßanordnung einschließen; Näheres siehe Anhang A.

2. Schichten geringer Dicke: Die Energieverluste der Elektronen können hierbei noch vernachlässigt werden, folglich auch eine Änderung in der spektralen Zusammensetzung der Strahlung. Die Elektronen werden gestreut nach den Gesetzen der Vielfachstreuung; für den mittleren Streuwinkel kann gesetzt werden:

$$\overline{\alpha^2} = 2A \cdot x. \quad (3)$$

Unter Einschluß des Winkels nach (2) ergibt sich also für den Beitrag eines Schichtelementes eine GAUSS-Verteilung mit dem mittleren Raumwinkel

$$\omega = \omega_0 + A \cdot x \quad (4)$$

und für die Gesamtintensität der Schicht  $x$ :

$$J_\theta = S \cdot E \int_0^x \frac{1}{\omega} e^{-\frac{\theta^2}{2\omega}} dx; \quad (5)$$

<sup>1</sup> SOMMERFELD, A.: Atombau und Spektrallinien, Bd. II, Kap. 7. Braunschweig 1939.

hierin bedeutet  $S$  den Bruchteil der Energie, der in Bremsstrahlung umgesetzt wird. Die Integration liefert:

$$\begin{aligned} J_{\theta} &= \frac{S}{4} \cdot \frac{1}{\omega} \left[ E \cdot i \left( -\frac{\omega^2}{2\omega_0} \right) - E \cdot i \left( -\frac{\omega^2}{2A \cdot \omega} \right) \right] \\ J_0 &= \frac{S}{4} \cdot \frac{1}{\omega} \cdot \ln \left( \frac{A \cdot \omega}{\omega_0} \right). \end{aligned} \quad (6)$$

Diese einfache Näherung ist brauchbar bis zu einer Schichtdicke von etwa  $x=0,4$ . Da die beiden Größen  $S$  und  $A$  (bei Benutzung der Weglängeneinheiten  $x = x/R$ ) proportional  $Z$  sind, ergibt sich in dieser Näherung für die Intensität in der Primärrichtung  $J_0$  bei festgehaltenen  $x$  in Abhängigkeit von der Ordnungszahl ein nur langsamer logarithmischer Anstieg mit  $Z$ . Zahlenmäßig ergibt sich hierfür etwa bei  $E = 5,5$  MeV

$$J_0 = \text{const} \cdot \ln(6,7x \cdot Z).$$

Qualitativ wird auch für dickere Schichten hiermit schon der beobachtete Verlauf angenähert wiedergegeben<sup>1</sup>.

### 3. Für größere Schichtdicken sind zu berücksichtigen:

a) Die Energieabnahme der Elektronen längs ihres Weges. Dadurch ist zugleich eine Änderung des erfaßten Frequenzbereiches aus dem Spektrum bedingt, ferner eine raschere Zunahme des mittleren Streuwinkels der Elektronen  $x^2$  gegenüber dem einfachen Verlauf nach (3).

b) Weiter ist zu beachten, daß die resultierenden Winkel nicht mehr klein sind, vielmehr bis nahe an  $90^\circ$  heranreichen; es ist deshalb eine Verfeinerung gegenüber der einfachen GAUSS-Verteilung nötig.

Eine exakte Formulierung unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse ist nicht möglich. Da jedoch die verlangsamteten Elektronen wegen des größeren Winkelbereiches, und weil durch die Meßmethode die Strahlung unterhalb  $\nu_{0,3}$  abgeschnitten wird, nur wenig beitragen, lassen sich ausreichende Näherungen finden, die zur Einführung einer Gewichtsfunktion  $G$  in (6) führen. Man erhält damit einen allgemeinen Ausdruck der Form:

$$J_{\theta} = \text{const} \cdot \int_{\omega_0}^{\infty} \frac{1}{\omega} e^{-\frac{1-\cos\theta}{m}} \cdot G(\omega) d\omega. \quad (7)$$

Einzelheiten über diese Verteilung und die näherungsweise Darstellung der Gewichtsfunktion  $G(\omega)$  sind im Anhang B zusammengestellt, ebenso die zur numerischen Auswertung benutzten Zahlenwerte.

<sup>1</sup> Vgl. dazu ähnliche Ansätze bei L. I. SCHIFF [Phys. Rev. **70**, 87 (1946)] und J. D. LAWSON [Proc. phys. Soc., Lond. **63**, 653 (1950)].



## IV. Vergleich mit den Messungen.

### 1. Dicke Antikathoden.

Die hiernach berechneten theoretischen Kurven (für dicke Antikathode) sind bereits oben in Fig. 3, 4 und 5 eingetragen und zeigen, daß innerhalb der Streuung der Meßpunkte der beobachtete Verlauf gut wiedergegeben wird.

Für den Vergleich der relativen Intensitäten bei den drei untersuchten Elementen ist noch die Absorption der Röntgenstrahlung zu berücksichtigen, die ja fast durch die ganze Schichtdicke hindurchgehen muß, da der größte Teil der beobachteten Intensität bereits in den ersten Schichtelementen entsteht. Die Strahlung unter größeren Winkeln entsteht allerdings im Mittel erst in etwas tieferen Schichten, sie muß jedoch bis zum Austritt die Schicht schräg durchsetzen, so daß man bei nicht zu starker Absorption mit einem für alle Winkel konstanten Schwächungsverhältnis rechnen kann, welches für die Primärstrahlung leicht zu ermitteln ist.

Die hiernach für die Primärstrahlung berechneten relativen Intensitäten sind in Tabelle 2 mit den beobachteten Werten zusammengestellt und zeigen eine überraschend gute Übereinstimmung.

Tabelle 2.

Antikathode	Schichtdicke mm	Absorption %	Relative Intensität $J_0$	
			gemessen	berechnet (mit Absorption)
W	1,8	15	100	100
Cu	2,6	8	88	88
Al	8	7	69	70

### 2. Abhängigkeit von der Schichtdicke.

Die gute Übereinstimmung berechtigt dazu, auch den Verlauf der Intensität  $J_0$  in Abhängigkeit von der Schichtdicke nach Gl. (7) zu berechnen. Dieser Verlauf ist für Cu in Fig. 7 als Kurve *a* dargestellt<sup>1</sup>. Als Kurve *b* sind die bis 25  $\mu$  herab durchgeführten Messungen eingetragen und als Differenz die Kurve *c* gebildet, die also der Wirkung der durchgehenden Elektronen auf das Be zuzuschreiben ist. Für letztere läßt sich, wie oben bereits bemerkt, kein genauer Verlauf berechnen;

<sup>1</sup> Bei Berechnung der Kurve *a* ist der Unterschied zwischen der Schichtdicke  $d$  und der Weglänge  $s = \pi \cdot R$  nicht berücksichtigt; genauer müßte dazu ein Umwegfaktor eingeführt werden. Dieser ist bei kleinen  $d$  nahezu = 1, bei mittleren  $d$ , wo er an und für sich wegen größerer Streuwinkel merklich wird, ändert sich unter den vorliegenden Verhältnissen, aus dem gleichen Grunde, die Strahlungsintensität nur noch sehr wenig. Deshalb kann auf eine entsprechende Erweiterung des theoretischen Ansatzes verzichtet werden.

man kann nur qualitativ folgende Angaben machen: Da der mittlere räumliche Streuwinkel der Elektronen angenähert proportional der Schichtdicke wächst, muß die Elektronenintensität pro Raumwinkel-einheit mit  $1/d$  abnehmen. Zugleich nimmt aber auch die Energie der Elektronen und damit ihre Wirksamkeit in Be ab, besonders da der Wirkungsquerschnitt für die unmittelbare Wirkung stark mit der Energie abnimmt. Die Kurve  $c$  muß also, besonders bei etwas größeren

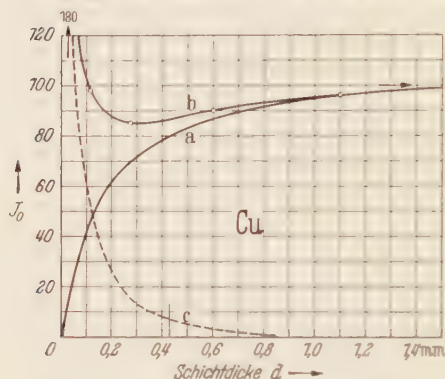


Fig. 7. Verlauf der Intensität in Richtung  $\theta = 0^\circ$ ,  $J_0$ , in Abhängigkeit von der Schichtdicke; Cu,  $U = 5$  MeV.  
 a berechneter Verlauf der Röntgenstrahlungsintensität;  
 b gemessener Verlauf der Gesamtintensität;  
 $c = b - a =$  Anteil der Elektronen.

Schichtdicken, stärker als  $1/d$  abfallen; dies ist auch im plausiblen Maße der Fall.

Einer Schichtdicke von 0,1 mm W entspricht eine Schichtdicke von 0,43 mm Cu. Hierfür entnimmt man der Fig. 7 einen Anteil von 8% für die Wirkung der Elektronen. Dieser Betrag ist oben in Fig. 6 abgezogen worden unter Annahme eines mittleren Streuwinkels der Elektronen von  $31^\circ$ . Für das Verhältnis der Intensität  $J_0$  bei 0,1 bzw. 1,8 mm W ergeben sich dann folgende Werte:

Beobachtet 0,81, berechnet mit Berücksichtigung der Absorption 0,80, also in besserer Übereinstimmung, als erwartet werden kann.

### 3. Schlußbemerkungen.

Der zur Berechnung benutzte Wert des elementaren Öffnungswinkels der Strahlung  $\omega_0$  beeinflusst nur die Scharfe des Maximums der Verteilungskurven innerhalb des kleinen Bereiches von  $0$  bis etwa  $10^\circ$ . Die Form ändert sich zwar nur angenähert logarithmisch mit  $\omega_0$ , jedoch würden schon um 20% größere oder kleinere Werte für  $\omega_0$  stumpfere oder spitzere Maxima ergeben, die vom gemessenen Verlauf abweichen.

Die Kurvenform oberhalb etwa  $10^\circ$  ist zunächst im wesentlichen durch den Wert  $A$  (Streuung der Elektronen) bestimmt. In Anbetracht der experimentellen Unsicherheiten kann aus dem Vergleich kein genauer Wert für  $A$  abgeleitet oder bestätigt werden, aber auch hier würde eine Berechnung mit um etwa 20% anderen Zahlenwerten deutlich zu einer schlechteren Übereinstimmung führen. Die etwas unsicheren Annahmen über die Energieverteilung im Spektrum und den Verlauf des Wirkungsquerschnittes für den Kernphotoeffekt in Be sind im Bereich mittlerer Winkel noch nicht von größerem Einfluß.

Die berechnete Form und Höhe der letzten Ausläufer der Kurven hängt außer vom Wert  $A$  auch in stärkerem Maße von diesen Annahmen ab. Wie bereits hervorgehoben, verhindern die Unsicherheiten in der experimentellen Bestimmung des Untergrundes in diesem Teil einen zuverlässigen Vergleich.

Die relativen Intensitäten bei verschiedenen Materialien hängen im wesentlichen vom Verhältnis der Größen  $\omega_0$  und  $A$  ab.

Innerhalb der hier betonten Unsicherheiten besteht also zwischen den Ergebnissen der Messung und den theoretischen Grundannahmen eine recht befriedigende Übereinstimmung.

Den Siemens-Reiniger-Werken in Erlangen, insbesondere den Herren Direktor Dr. M. ANDERLOHR, Dr. K. GUND und Dr. J. PÄTZOLD sind wir zu sehr großem Dank verpflichtet für die Bereitstellung der Elektronenschleuder und für vielfältige Unterstützung.

### Anhang.

#### *A. Öffnungswinkel der Strahlung und Diffusion der Elektronen.*

1. Für die Elektronenenergie  $U = 5,0$  MeV,  $E = 5,5$  MeV ergibt sich zahlenmäßig nach Gl. (2) und unter Hinzurechnung des räumlichen Öffnungswinkels des primären Elektronenstrahles und der Meßanordnung der Wert  $\omega_0 = 0,65 \cdot 10^{-2}$ , der zur Auswertung benutzt worden ist. Die Zunahme von  $\omega_0$  mit abnehmender Energie der Elektronen in dickeren Schichten kann gegenüber der sehr viel rascheren Zunahme infolge Streuung völlig vernachlässigt werden.

2. Die Werte für die Streuung der Elektronen ( $A$ ) wurden nach der umfassenden Theorie von WILLIAMS<sup>1</sup> berechnet. Diese berücksichtigt neben der reinen GAUSS-Verteilung der Vielfachstreuung auch die großen Einzelablenkungen, wodurch die Konstante  $A$  selbst in schwachem Maße logarithmisch von der Schichtdicke abhängig wird. Diese Veränderlichkeit kann hier vernachlässigt werden; wenn man bedenkt, daß der weitaus größte Teil der Strahlung im Winkelbereich unserer Messungen aus Schichten von  $x = 0$  bis etwa  $x = 0,2$  stammt, genügt es, einen konstanten mittleren Wert mit  $x = 0,1$  anzusetzen; ferner kann in ausreichender Näherung  $\beta = 1$  gesetzt werden. Unter Benutzung der auf S. 208 bereits angeführten Werte für die Reichweite ergeben sich, bezogen auf die Schichtdicke in den Einheiten  $x$ , die folgenden Zahlenwerte

	Al	Cu	W
$A =$	0,56	1,25	3,2.

<sup>1</sup> WILLIAMS, E. J.: Proc. roy. Soc., Lond. **169**, 531 (1939). — Phys. Rev. **58**, 292 (1940).

### B. Berechnung der Verteilungskurven [Gl. (7)].

1. Der Energieverlust der Elektronen setzt sich zusammen aus dem Ionisationsverlust  $(dE/dx)_1 = J$  und dem Bremsstrahlungsverlust  $(dE/dx)_2 = S \cdot E$ . Bei 5 MeV überwiegt auch bei schweren Elementen noch der Ionisationsverlust. Es ist deshalb zweckmäßig, beides zu trennen und die Reichweite  $R$  allein durch den Ionisationsverlust zu definieren:  $R = E_0/J$ ; damit wird:

$$E = E_0(1 - x), \quad (\text{I})$$

wobei die Weglänge  $x$  wieder als  $x/R$  definiert ist. Die Bremsstrahlungsverluste können dann als exponentielle Abnahme der Anzahl  $N$  der Elektronen berücksichtigt werden:

$$N = N_0 e^{-\mu x}. \quad (\text{II})$$

Der Koeffizient  $\mu$  ist durch die Größe  $S$  gegeben; da auch Elektronen als absorbiert zu betrachten sind, die nur einen Teil ihrer Energie abgeben, muß  $\mu > S$  gewählt werden. Wir haben  $\mu = 2S$  gesetzt, ohne daß der Faktor 2 genau begründet werden soll, der Einfluß dieses Korrektionsgliedes bleibt in allen Fällen gering. Ziffermäßig sind für die Berechnung folgende Werte benutzt worden:

Al	Cu	W
$\mu = 0,2$	0,5	1,3.

2. Die Energieverteilung im Spektrum einer dünnen Schicht ( $i_v$ ) sowie der Wirkungsquerschnitt  $WQ$  des Kernphotoeffektes in Be in Abhängigkeit von  $v$  sind nicht genau bekannt. Näherungsweise haben wir angenommen:

$$\left. \begin{aligned} i_v &= \text{const (d.h. unabhängig von } E \text{ und } v) \\ WQ &= \text{const.} \end{aligned} \right\} \quad (\text{III})$$

Beide Annahmen werden nicht genau zutreffen, Abweichungen sich jedoch in ausreichendem Maße kompensieren (Anstieg von  $i_v$  gegen kleine  $v$ , Zunahme von  $WQ$  mit wachsendem  $v$ ).

Da das Spektrum bei  $v_0/3$  abgeschnitten wird, ergeben die Ansätze (I) und (III) einen Faktor

$$F_1 = 1 - 1,5 x.$$

3. Bei der Berechnung der Streuung der Elektronen ist, da in (3) die Größe  $A$  proportional  $E^{-2}$  ist, der Energieverlust nach (I) zu berücksichtigen, ferner das Auftreten größerer Winkel; (3) ist also zu ersetzen durch

$$\left. \begin{aligned} \frac{d(\cos \alpha)}{\cos \alpha} &= A \frac{dx}{(1-x)^2}, \\ 1 - \cos \alpha &= 1 - e^{-A \frac{1}{1-x}} \\ \omega &= \omega_0 + 1 - \cos \alpha. \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV})$$



4. Die einfache GAUSS-Verteilung ist im allgemeinen, auch große Winkel einschließenden Fall zu ersetzen durch einen Ausdruck der Form:

$$f(\alpha) d\alpha = b \cdot e^{-a(1-\cos\alpha)} d\alpha.$$

Mit der Normierung  $\int_0^\pi f(\alpha) \sin \alpha d\alpha = 1$  ergeben sich für  $a$  und  $b$  die Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} 1 - \overline{\cos \alpha} &= 1 - L(a); & L(a) &= \text{Ctg } a - \frac{1}{a} \text{ (LANGEVIN-Funktion)}, \\ b &= \frac{a}{1 - e^{-2a}}. \end{aligned} \right\} \quad (V)$$

Für kleine Werte von  $\overline{1 - \cos \alpha}$  geht dies mit  $\frac{1}{a} = \frac{1}{b} = \frac{\overline{x^2}}{2}$  in die einfache GAUSS-Verteilung über, für große Werte mit  $a = 3 \cdot \overline{\cos \alpha}$  und  $b = \frac{1}{2}$  in eine kugelsymmetrische Verteilung.

5. *Näherungen.* (IV) und (V) geben die zu benutzenden Werte von  $a$  und  $b$  als Funktion von  $x$ ; hierfür muß graphisch eine einfache, ausreichende Näherung gesucht werden. Als brauchbar erweist sich ein Ansatz der Form:

$$\omega = \frac{1}{a} = \frac{1}{b} = A \cdot \frac{1}{1 + \gamma x}, \quad (VI)$$

mit den folgenden Zahlenwerten:

Al	Cu	W
$\gamma = 0,75$	$0,5$	$0.$

Dieser Ansatz gibt den Verlauf von  $b$  im ganzen Bereich gut wieder, den Verlauf von  $a$  nur für kleine und mittlere Winkel; bei großen Winkeln (kleine  $a$ ) ergeben sich zunehmende Abweichungen gegenüber (V), jedoch erst in einem Gebiet, in dem  $a \cdot (1 - \cos \alpha)$  innerhalb des Winkelbereiches unserer Messungen so wenig von 0 abweicht, daß es nur auf den Faktor  $b$  ankommt und eine bessere Näherung für  $a$  überflüssig wäre.

Der oben in (7) eingeführte Gewichtungsfaktor  $G(\omega)$  lautet also, wenn zugleich  $\omega$  als Integrationsvariable eingeführt wird

$$G(\omega) = (1 - 1,5x) e^{-\mu x} \frac{dx}{d\omega} = A \cdot \frac{A + \gamma \omega - 1,5\omega}{(A + \gamma \omega)^3} e^{-\mu \frac{\omega}{A + \gamma \omega}}.$$

Wir haben nun nochmals ein graphisches Verfahren angewandt.  $G(\omega)$  fällt vom Wert 1 bei  $\omega = \omega_0$  mit schwacher Krümmung stetig ab, die durch eine einfache quadratische Form dargestellt werden kann. Für die praktische Berechnung des Integrals (7) ist es jedoch einfacher, den Bereich in 2 Teile zu zerlegen und in jedem  $G(\omega)$  durch eine

einfache Gerade anzunähern:

$$G(\omega) = 1 - c_1 \omega \quad \text{für} \quad \omega_0 < \omega < \omega_1 \\ = c_2 - c_3 \omega \quad \text{für} \quad \omega_1 < \omega < \omega_2.$$

Für diese Konstanten wurden durch das graphische Verfahren folgende Zahlenwerte ermittelt, die bei der Berechnung der oben wiedergegebenen Verteilungskurven und relativen Intensitäten zugrunde gelegt wurden:

Tabelle 3.

	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$\omega_1$	$\omega_2$
Al	4,0	0,56	1,1	0,15	0,51
Cu	1,9	0,60	0,6	0,30	1,0
W	0,8	0,80	0,43	0,55	1,9

Wir haben uns durch einige Kontrollberechnungen überzeugt, daß ein etwas anderer Ansatz für  $\omega$  (VI) oder eine weitere Näherung für  $G(\omega)$  durch 3 Gerade innerhalb vernünftiger Genauigkeitsgrenzen gleiche Resultate ergeben, daß also die benutzten Näherungen völlig ausreichend sind.

Bei dicken Schichten ist das Integral (7) bis zur oberen Grenze  $\omega_2$  zu erstrecken; bei dünnen Schichten ist statt  $\omega_2$  bzw.  $\omega_1$  als obere Grenze der Wert für  $\omega$  zu nehmen, der sich für die Schichtdicke  $x$  aus (VI) ergibt. Hinsichtlich des Unterschiedes zwischen der Schichtdicke  $d$  und der Elektronenweglänge  $s = x \cdot R$  sei auf die Fußnote 1, S. 213 verwiesen.

Würzburg, Physikalisches Institut der Universität.

## Über Widerstandslegierungen \*.

Von

HANS THOMAS, Hanau.

(Mitteilung aus dem Laboratorium der Vacuumschmelze AG.)

Mit 15 Figuren im Text.

(Eingegangen am 16. Dezember 1950.)

Eine Reihe von Legierungen, die aus primären Mischkristallen bestehen und wenigstens ein Übergangsmetall als Komponente enthalten, zeigt als Besonderheiten, daß die Widerstand-Temperaturkurve S-förmig gekrümmt ist und daß der Widerstand im weichen und im harten Zustand durch Wärmebehandlung bei niedrigen Temperaturen ansteigt und durch Kaltverformung erniedrigt wird. Dieses Verhalten läßt sich darauf zurückführen, daß sich bei niedrigen Temperaturen ein ganz bestimmter Zustand ausbildet, der sich durch erhöhten elektrischen Widerstand zu erkennen gibt und durch eine Verformung unterhalb der Temperatur seiner maximalen Bildungsgeschwindigkeit zerstört wird. Die Messungen gestatten eine Zerlegung der Widerstand-Temperatur-Kurve in eine mit wachsender Temperatur gleichmäßig ansteigende Linie und eine zweite Kurve, die dem fraglichen Zustand zugeordnet wird. Sie geben weiter Aufschluß über einige bemerkenswerte Eigenschaften des seiner Natur nach vorerst noch unbekannten Zustandes.

### Einleitung.

Der elektrische Widerstand einiger Legierungen, unter denen sich gerade solche von großer technischer Bedeutung befinden, zeigt Besonderheiten, die zum Teil für bestimmte Anwendungsfälle ausgenutzt, zum Teil als merkwürdige Begleiterscheinungen der sonstigen Eigenschaften betrachtet werden. Die folgenden Ausführungen stellen den Versuch dar, diese Besonderheiten auf einen einheitlichen Grundvorgang zurückzuführen. Die Natur des zugrunde liegenden Vorganges selbst ist noch unbekannt. Die hier beschriebenen Untersuchungen, die dazu dienen können, einige wichtige Eigenschaften des Grundvorganges festzustellen, beziehen sich auf die Legierungssysteme Nickel-Chrom, Eisen-Aluminium, Nickel-Aluminium, Eisen-Silizium, Nickel-Kupfer-Zink und Nickel-Kupfer. Es sei bereits hier betont, daß es sich bei den verwendeten Versuchslegierungen um primäre Mischkristalle handelt.

Die allgemein bekannten<sup>1</sup> Widerstand-Temperaturkurven technisch wichtiger Legierungen, wie sie zum Bau von Meß- oder Heizwiderständen verwendet werden, lassen sich durch mehr oder weniger große

\* In Auszügen vorgetragen auf der Tagung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde in Konstanz am 10. September 1950 und im physikalischen Kolloquium der Justus-Liebig-Hochschule in Gießen am 5. Dezember 1950.

<sup>1</sup> Vgl. SCHULZE, A.: Metallische Werkstoffe der Elektrotechnik. Berlin: Metall-Verlag 1950.

Teile einer S-förmig gekrümmten Kurve auffassen, wie in Fig. 4 angedeutet ist. Durch Pfeile ist für jeden Werkstoff angegeben, wo auf der Kurve die Lage der Raumtemperatur zu denken ist<sup>1</sup>. Eine solche S-Kurve kann man nun betrachten als Überlagerung einer annähernd geraden Linie und einer zweiten Kurve, die mit sinkender Temperatur stark ansteigt. Diese zweite Kurve können wir der Ausbildung eines

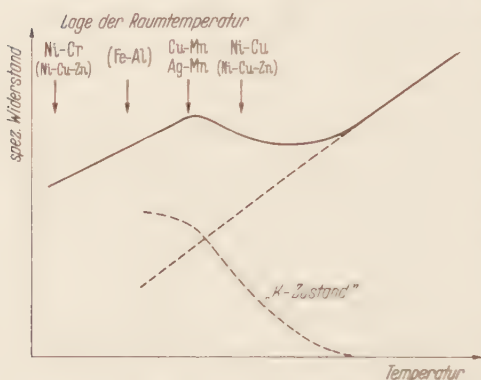


Fig. 4. Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes typischer Widerstandslegierungen.

besonderen Zustandes im Mischkristall zuschreiben, der durch den Buchstaben K bezeichnet werden soll.

Zu dem Auftreten des K-Zustandes lassen sich folgende Besonderheiten des elektrischen Widerstandes in Beziehung setzen:

1. Die Widerstand-Temperaturkurve ist S-förmig gekrümmt oder wenigstens ein Teil einer S-förmig gekrümmten Kurve.
2. Der Widerstand einer zunächst von hoher Temperatur abgeschreckten Probe steigt durch eine Wärmebehandlung bei niedrigen Temperaturen an.
3. Der spezifische Widerstand wird durch eine Kaltverformung erniedrigt (im Gegensatz zum Verhalten der reinen Metalle und vieler Legierungen).

#### Versuchsdurchführung.

Die Legierungen wurden fast stets als Blöcke von 1 kg Gewicht im Hochfrequenzofen, im allgemeinen im Vakuum, erschmolzen. Die Blöcke wurden heiß geschmiedet zu Stäben mit etwa quadratischem Querschnitt (8 bis 10 mm dick), dann, je nach Verarbeitbarkeit, heiß oder kalt gewalzt und schließlich kalt zu Drähten von 0,4 mm Durchmesser gezogen.

Mit einer registrierenden Anordnung<sup>2</sup> wurde die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur aufgenommen und zwar stets in der Weise, daß die Proben im harten Zustand nach einer Verformung von 80 bis 90% in die Apparatur eingesetzt, unter Wasserstoff langsam

<sup>1</sup> Selbstverständlich sind in der rein schematischen Darstellung nicht nur die Anfangspunkte sondern auch die Maßstäbe der Koordinatenachsen von Legierung zu Legierung verschieden anzunehmen.

<sup>2</sup> THOMAS, H.: Z. Metallkde. **41**, 185 (1950); dort auch weitere Literaturangaben zu den folgenden Ausführungen.



auf 800° erhitzt und langsam wieder abgekühlt wurden; anschließend wurden sie ein zweites Mal bis zu Temperaturen über 1000° aufgeheizt, so daß von jeder Legierung die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes bei der Aufheizung aus dem harten und aus dem weichen Zustand gewonnen wurde.

Die Bestimmung des spezifischen Kaltwiderstandes geschah mit einer Doppelkurbel-Meßbrücke nach THOMSON an einer Meßlänge von 100 mm und zwar stets bei 20°. Die vielfachen Wärmebehandlungen wurden im elektrisch beheizten Röhrenofen vorgenommen, bei Temperaturen über 200° ausnahmslos in Wasserstoff. Soweit nichts anderes angegeben ist, wurden die Proben nach jeder Wärmebehandlung in Wasser von Raumtemperatur abgeschreckt.

Zur Untersuchung des Einflusses einer Kaltverformung wurden die Drähte mit einem Ausgangsdurchmesser von 0,4 mm nach verschiedener Vorbehandlung durch mehrere (6 bis 8) Diamantziehsteine bis auf einen Durchmesser von 0,2 mm gezogen; nach jeder Querschnittsverminderung wurde der spezifische Widerstand ermittelt. Die hierzu nötige Querschnittsbestimmung geschah durch Wägung von Stücken bekannter Länge. Da aus Dilatometeraufnahmen geschlossen werden konnte, daß die durch die Behandlung eintretenden Dichteänderungen nur einige Promille betragen<sup>1</sup>, wurde die für jede Legierung gemessene Dichte als unabhängig von der Verformung oder Wärmebehandlung angenommen. Durch die Vernachlässigung der Dichteänderungen ist zwar die Ermittlung der spezifischen Widerstände mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, die jedoch in Kauf genommen werden kann, da die beobachteten Widerstandsänderungen durchweg eine Größenordnung höher sind.

### *Ergebnisse.*

**1. Nickel-Chrom.** Fig. 2 zeigt die, an sich bekannten, Widerstand-Temperaturkurven für verschiedene Zusammensetzungen. Während die Kurve des reinen Nickels unterhalb des CURIE-Punktes den für einen ferromagnetischen Stoff bekannten steileren Abfall zeigt, erscheint die Kurve der Legierung mit 5 Atom-% Chrom etwa normal. Bei höheren Chromgehalten tritt die S-Form der Kurven immer stärker hervor. Aus der Figur wird weiterhin deutlich, daß in diesem Legierungssystem die MATTHIENSsche Regel, nach der die Form und Steigung der Kurven unabhängig von der Höhe des Legierungszusatzes bleiben soll, keine Gültigkeit besitzt. Die bei Temperaturen unter 600° mit steigendem Chromgehalt stark zunehmenden Widerstandswerte bewirken eine bedeutende Verflachung der Kurven. Die gestrichelten Linienzüge werden weiter unten besprochen.

<sup>1</sup> Vgl. auch MASING, G.: Lehrbuch der allgemeinen Metallkunde, S. 391. Berlin: Springer 1950.

Die Abhängigkeit des Kaltwiderstandes von der Zusammensetzung geht aus Fig. 3 hervor. Die Werte sind nach langsamer Abkühlung am

höchsten, etwas niedriger nach Abschrecken von hoher Temperatur, am kleinsten nach starker Kaltverformung. Fig. 4 zeigt die Erhöhung des Widerstandes durch Wärmebehandlung

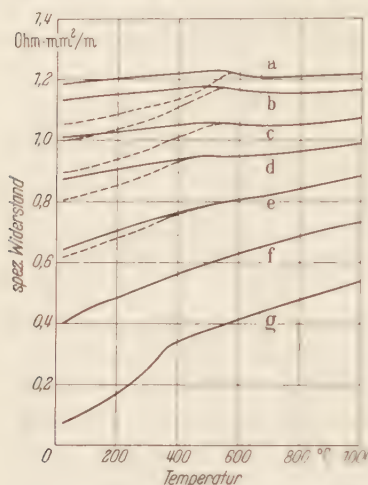


Fig. 2

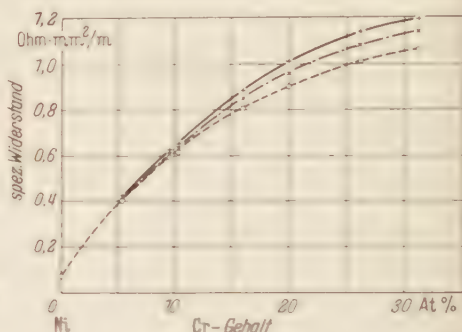


Fig. 3.

Fig. 2. Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von Nickel-Chrom. Vorbehandlung: — von 800° langsam abgekühlt; --- hartgezogen (etwa 90% verformt). Chrom-Gehalt: a 31,4 Atom-% (28,9 Gew.-%); b 26,3 Atom-% (24,0 Gew.-%); c 20,0 Atom-% (18,1 Gew.-%); d 16,0 Atom-% (14,4 Gew.-%); e 10,3 Atom-% (9,2 Gew.-%); f 5,4 Atom-% (4,85 Gew.-%); g 0 Atom-% (0 Gew.-%).

Fig. 3. Widerstand von Nickel-Chrom in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Vorbehandlung: — + — von 800° langsam abgekühlt; - - x - - von 800° abgeschreckt; - - o - - hart gezogen.

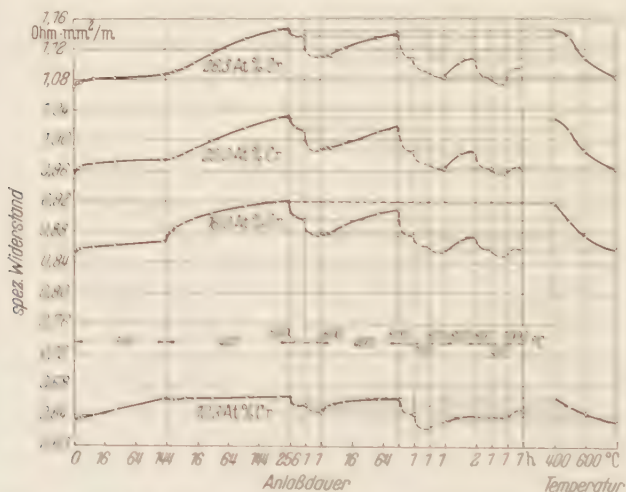


Fig. 4. Kaltwiderstand bei 20° von Nickel-Chrom in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung. Ausgangszustand: Von 800° abgeschreckt.

nach Abschrecken von 800°. Die höchsten Werte des Kaltwiderstandes erhält man durch eine Wärmebehandlung bei 400°. Auch nach 250 Std

ist noch kein Endwert erreicht. Durch Behandlung bei höheren Temperaturen wird der Kaltwiderstand kleiner; es stellt sich verhältnismäßig rasch ein Endwert ein, der nur von der Höhe der Behandlungstemperatur bestimmt wird. Die jeder Temperatur zugeordneten Widerstandswerte sind im rechten Teil der Figur dargestellt.

Ein analoges Verhalten wurde von AUER und SCHRÖDER<sup>1</sup> bei der Untersuchung der einphasigen Entmischung von Aluminium-Kupfer-Legierungen mit Hilfe von Suszeptibilitätsmessungen gefunden: Durch Auslagerung bei niedrigen Temperaturen bildet sich ein bestimmter Zustand aus, dessen „Menge“ nach einer „Existenzkurve“ mit steigender Temperatur abfällt. Betrachten wir im vorliegenden Fall den spezifischen Widerstand als Maß für die „Menge“ des K-Zustandes, so können wir auch hier von einer Existenzkurve zwischen 400 und 800° sprechen.

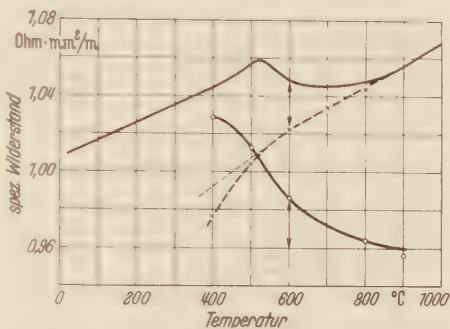


Fig. 5. Quantitative Zerlegung der Widerstandstemperturkurve von Nickel mit 20% Chrom.

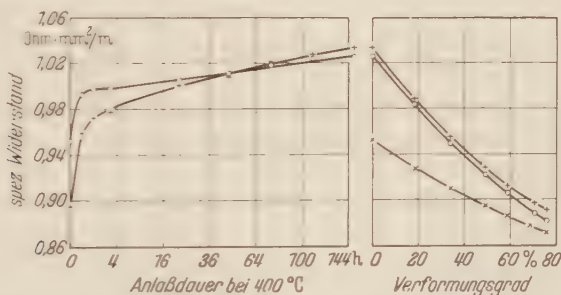


Fig. 6. Kaltwiderstand von Nickel mit 20% Chrom bei Wärmebehandlung und Verformung. Vorbehandlung: x von 800° abgeschreckt; + hartgezogen.

In Fig. 5 ist zu der Widerstand-Temperaturkurve einer Legierung mit 20% Chrom die zugehörige Existenzkurve aus Fig. 4 gezeichnet. Subtraktion beider gibt die gestrichelte anomaliefreie Abhängigkeit. Der Widerstandswert bei 400 in Fig. 4 wurde erst nach sehr großer Anlaßdauer erreicht, während die Widerstand-Temperaturkurve von Fig. 5 bei der Messung in einigen Stunden völlig durchlaufen wurde. Daher wird bei der Differenzbildung bei 400° etwas zuviel abgezogen, die resultierende Kurve muß bei 400°, wie angedeutet, etwas höher verlaufen. Daß andererseits der Teil der Widerstand-Temperaturkurve

<sup>1</sup> AUER, H., u. H. SCHRÖDER: Ann. Phys. (5) **37**, 137 (1940).

unterhalb von etwa 500° bei sehr langsamer Abkühlung beträchtlich höher gefunden wird, hat YANO<sup>1</sup> gezeigt. Jedenfalls ist also bei Nickel-Chrom die in Fig. 1 rein formal angegebene Zerlegung der Widerstand-Temperaturkurve tatsächlich quantitativ möglich.

Im linken Teil von Fig. 6 ist die Widerstandserhöhung durch eine Wärmebehandlung bei 400° dargestellt, und zwar im hartgezogenen Zustand und unmittelbar nach Abschrecken von 800°. In beiden Fällen zeigt sich innerhalb der ersten halben Stunde ein rascher Anstieg, der sich dann stark verlangsamt, aber bis zu einer Anlaßdauer von 150 Std (und darüber hinaus, stetig weitergeht. Obwohl die Anfangspunkte der beiden Kurven weit auseinanderliegen, werden bereits nach etwa 30 Std die gleichen Widerstandswerte erreicht. Wie viele andere Vorgänge in Metallen wird also auch die Bildung des K-Zustandes durch eine vorausgegangene Kaltverformung beschleunigt.

Die Erniedrigung des spezifischen Widerstandes durch Kaltverformung, die oben zu den das Auftreten des K-Zustandes begleitenden Anomalien gerechnet wurde, ist bei Nickel-Chrom grundsätzlich schon lange bekannt; sie ist hier im Vergleich zu den anderen besprochenen Legierungen besonders groß und auch stark vom Chromgehalt abhängig. Im rechten Teil von Fig. 6 ist die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Kaltverformung dargestellt und zwar unmittelbar nach Abschrecken von 800° (untere Kurve) und nach einer Wärmebehandlung von 150 Std Dauer bei 400° im harten und im weichen Zustand. Obwohl die Ausgangspunkte der Verformungskurven weit voneinander getrennt sind, wird nach einer Verformung (Querschnittsabnahme von 75% annähernd derselbe niedrige Widerstandswert erreicht. Das heißt, daß die Verformung eine durch Wärmebehandlung bei 400° erzielte Widerstandserhöhung völlig beseitigt. Dann liegt aber sofort die Annahme nahe, daß die durch Verformung bewirkte Widerstandserniedrigung in jedem Fall in der Zerstörung eines anomalen Zustandes besteht, daß ein solcher Zustand also nach jeder Wärmebehandlung in mehr oder weniger starker Ausprägung vorhanden ist. Eine Kaltverformung hat also bei diesen Legierungen zwei Auswirkungen:

a) Die entstehenden Störungen im Kristallgitter rufen stets eine Behinderung der Elektronenbewegung hervor, die sich durch eine Widerstandserhöhung (bei reinen Metallen meist in der Größe von 1 bis 3%) äußert.

b) Durch die Zerstörung des K-Zustandes wird der Widerstand erniedrigt.

Beide Einflüsse überlagern sich, bei Nickel-Chrom ist die Widerstandserniedrigung durch den Vorgang b also viel stärker als die notwendigerweise stets vorhandene Auswirkung des Vorganges a. Unter dem Gesichtspunkt

<sup>1</sup> ZIRO YANO: Japan Nickel Rev. 9, 47 (1941).



punkt der oben gemachten Annahme ist bei Nickel-Chrom der stark kaltverformte Zustand der, dessen elektrischer Widerstand dem des normalen Mischkristalls mit völlig regelloser Atomverteilung am nächsten kommt.

Auch die Kurven in Fig. 2 sprechen für diese Auffassung. Dort ist gestrichelt eingezeichnet die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur bei der Aufheizung aus dem harten Zustand. Denkt man sich die Anfangspunkte dieser gestrichelten Kurven mit den zugehörigen Endpunkten der ausgezogenen Kurven glatt verbunden, so erhält man Linienzüge, die der Kurve der Legierung mit 5% Chrom einigermaßen parallel laufen, also eine Anwendbarkeit der MATTHIESSEN-Regel auch für dieses Legierungssystem möglich erscheinen lassen.

Fig. 7 zeigt, wie durch Lagerung bei Raumtemperatur unmittelbar

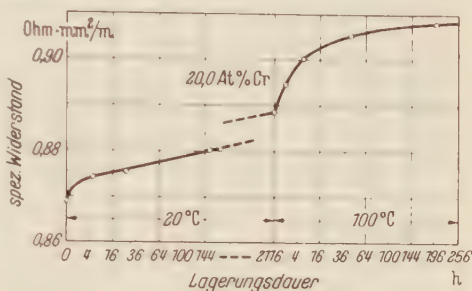


Fig. 7. Widerstandsänderung von Nickel-Chrom bei Auslagerung unmittelbar nach Verformung.

Fig. 7 zeigt, wie durch Lagerung bei Raumtemperatur unmittelbar

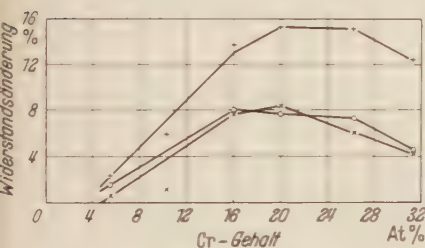


Abb. 8.

Fig. 8. Widerstandsänderung von Nickel-Chrom durch Wärmebehandlung von 150 Std Dauer bei 400° nach verschiedener Vorbehandlung, in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Vorbehandlung: o von 800° abgeschreckt; + hartgezogen (+ bezogen auf den Ausgangswert, x bezogen auf den Wert nach Abschrecken von 800°).

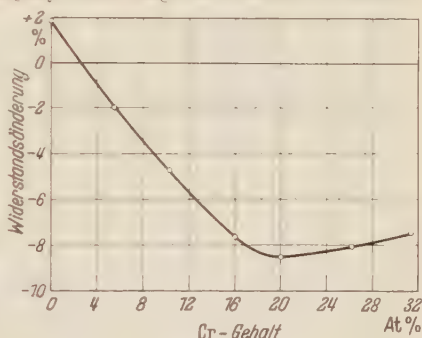


Abb. 9.

Fig. 9. Widerstandsänderung von Nickel-Chrom durch Kaltverformung von 75% nach Abschrecken von 800°, in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

nach einer Verformung der spezifische Widerstand ansteigt, d.h. der K-Zustand langsam entsteht. Verstärkt wird der Vorgang durch Erhöhung der Auslagerungstemperatur auf 100°.

Die Fig. 8 und 9 geben die Abhängigkeit der Widerstandserhöhung durch Behandlung bei 400° und der Widerstandserniedrigung durch Verformung vom Chromgehalt. Beide Erscheinungen sind am stärksten bei etwa 20% Chrom ausgeprägt. Der Rückgang bei höheren Chromgehalten steht vermutlich in Zusammenhang mit dem Zustandsdiagramm.

Nach röntgenographischen Untersuchungen von JETTE und Mitarbeitern<sup>1</sup> nimmt die Löslichkeit von Chrom in Nickel mit fallender Temperatur ab und beträgt bei 500° noch etwas mehr als 30%. Bestimmungen bei tieferer Temperatur liegen nicht vor; eine, allerdings ziemlich willkürliche, Extrapolation würde auf eine Löslichkeit von etwas weniger als 20% Chrom bei Raumtemperatur schließen lassen. Die Möglichkeit einer Aushärtung ist also in diesem Konzentrationsgebiet grundsätzlich vorhanden. Hiermit können jedoch die beschriebenen Widerstandsanomalien selbst nicht in Zusammenhang

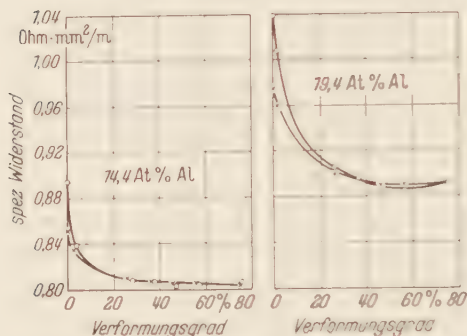


Fig. 10. Widerstand von Eisen-Aluminium bei Verformung nach verschiedener Wärmebehandlung. Vorbehandlung: x von 800° abgeschreckt; o von 800° abgeschreckt und bei 200 und 300° angelassen.

stehen, sondern nur ihr Rückgang bei mehr als 20 % Chrom, weil durch eine Ausscheidung, d.h. Bildung einer zweiten Phase, der Widerstand stets herabgesetzt, die anomale Erhöhung also verkleinert wird, und weil ferner die Anlaßtemperaturen auch bei den hohen Konzentrationen bei oder oberhalb der vermuteten Löslichkeitslinie liegen.

## 2. Eisen Aluminium. Über die Widerstandseigenschaften

der eisenreichen Legierungen dieses Systems ist bereits an anderer Stelle<sup>2</sup> berichtet worden. Es genügt daher, hier nur die wichtigsten Tatsachen zu erwähnen und einige Ergänzungen zu bringen.

Die Legierungen sind bis weit über 20 Atom-% Aluminium ferromagnetisch. Hierdurch wird der Charakter der Widerstand-Temperaturkurven in bekannter Weise bestimmt, indem am CURIE-Punkt mit sinkender Temperatur ein starker Widerstandsabfall einsetzt. Die Ausbildung des K Zustandes tritt daher auf diesen Kurven fast nicht hervor.

Der K-Zustand läßt sich dagegen leicht nachweisen durch die Erhöhung des Kaltwiderstandes, die durch Wärmebehandlungen bei Temperaturen bis zu 300° eintritt. Schon nach einigen Stunden wird ein Endwert des Widerstandes erreicht, der bei 15 Atom-% Aluminium um rund 1%, bei 19 Atom-% Aluminium um rund 6% über dem Wert

<sup>1</sup> JETTE, E. R., V. H. NORDSTROM, B. QUENEAU u. F. FOOTE: Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. Inst. Metals Div. 1934, 361. — Vgl. HANSEN, M.: Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Berlin: Springer 1936.

<sup>2</sup> THOMAS, H.: Z. Metallkde. 41, 185 (1950); dort auch weitere Literaturangaben.

des abgeschreckten Zustandes liegt. Der starke Anstieg der Widerstandserhöhung mit wachsendem Aluminiumgehalt wird bei 20% Aluminium jäh abgebrochen durch das Einsetzen eines Ordnungsvorganges, der bei 25% Aluminium zum  $\text{Fe}_3\text{Al}$ -Strukturtyp führt und mit einem starken Widerstandsabfall verbunden ist.

Bei Legierungen mit 18 und 19% Aluminium läßt sich wieder eine Existenzkurve des K-Zustandes aufstellen, die den Temperaturbereich von 300 bis 500 umfaßt. Denn auch hier sind die Werte des Kaltwiderstandes, die sich nach verschiedenen Wärmebehandlungen einstellen, nur von der Temperatur der letzten Behandlung, nicht von der Vorgeschichte der Proben abhängig.

Eine Kaltverformung setzt den Widerstand herab. Wird vorher durch eine Anlaßbehandlung der K-Zustand in voller Höhe ausgebildet, so sinkt schon nach kleinen Verformungen der Widerstand auf den Wert herab, den man durch Verformung unmittelbar nach dem Abschrecken von hoher Temperatur erhält (Fig. 10).

Auch bei Eisen-Aluminium bestätigt sich also die Zerstörung des K-Zustandes durch eine Kaltverformung.

Während bei Nickel-Chrom eine Kaltverformung den Widerstand im ganzen untersuchten Legierungsbereich herabsetzt, vergrößert ein kleiner Aluminiumgehalt in Eisen zunächst die durch Verformung eintretende Widerstandserhöhung. Erst bei mehr als 8% Aluminium nimmt der Widerstand durch eine Kaltverformung ab (Fig. 11); mit weiter steigendem Aluminiumgehalt wächst die Widerstandserniedrigung dann linear an. Auch einige ternäre Legierungen mit Chromgehalten bis zu 10% fügen sich dieser Abhängigkeit gut ein.

3. *Nickel-Aluminium und Eisen-Silizium.* Ebenso wie bei Eisen-Aluminium tritt bei diesen beiden ferromagnetischen Legierungen der K-Zustand auf den Widerstand-Temperaturkurven nicht unmittelbar in Erscheinung. Man findet aber auch hier eine Widerstandserniedrigung durch Kaltverformung und eine Widerstandserhöhung durch Wärmebehandlung.

Fig. 12 zeigt im linken Teil, daß der Widerstand erst bei mehr als 5% Aluminium durch Verformung erniedrigt wird. Im rechten Teil des Bildes ist die starke Widerstandserhöhung durch Behandlung bei

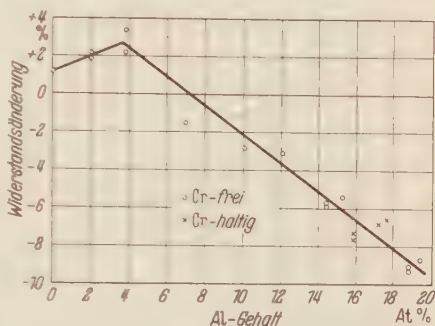


Fig. 11. Widerstandsänderung von Eisen-Aluminium-Legierungen durch Kaltverformung von 75% nach Abschrecken von 800°, in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

Temperaturen bis zu  $300^\circ$  und die anschließende Erniedrigung durch Glühungen bei Temperaturen über  $400^\circ$  gezeigt<sup>1</sup>. Leider wird die Verarbeitbarkeit der Legierungen durch steigenden Aluminiumgehalt

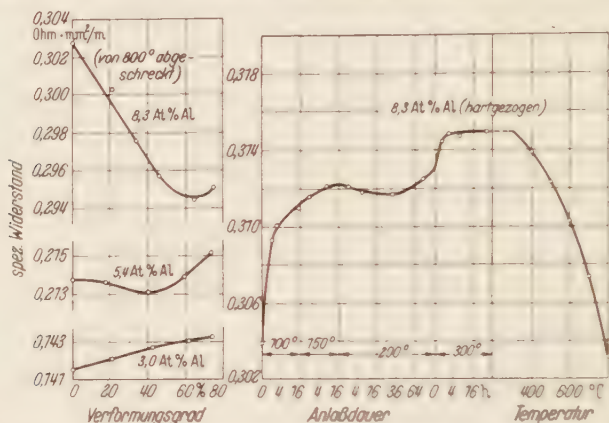


Fig. 12. Kaltwiderstand von Nickel-Aluminium bei Verformung und Wärmebehandlung (quadratischer Zeitmaßstab).

stark beeinträchtigt; daher fehlt noch die Verfolgung der Erscheinungen bis zu höheren Konzentrationen und die Feststellung der Konzentrationsabhängigkeit.

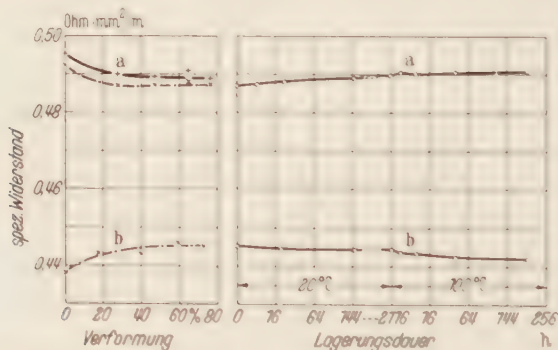


Fig. 13. Widerstand von Eisen-Silizium bei Verformung und anschließender Auslagerung. Vorbehandlung: —+— von  $800^\circ$  langsam abgekühlt; —x— von  $800^\circ$  abgeschreckt. Zusammensetzung: a 6,7 Atom-% Si, 0,09 Atom-% Mn (3,5 Gew.-% Si, 0,1 Gew.-% Mn); b 5,2 Atom-% Si, 0,3 Atom-% Mn (2,7 Gew.-% Si, 0,1 Gew.-% Mn).

<sup>1</sup> Es überrascht hier zunächst, daß der Widerstand im harten Zustand als Ausgangspunkt der rechten Kurve höher liegt als links als Endwert der Verformungskurve. Es läßt sich aber kaum vermeiden, daß bei den Wärmebehandlungen durch das Abschrecken ein gewisser Teil des Aluminiumgehaltes durch Oxydation verlorengeht, so daß der Gehalt der zur Messung der Verformungsabhängigkeit dienenden Probe wegen ihrer Vorbehandlung nicht mehr ganz 8,3% gewesen sein dürfte. Auf die gleiche Ursache ist vermutlich der steile Abfall des Widerstandes nach Glühungen bei mehr als  $500^\circ$  zurückzuführen.



Aus Fig. 13 geht hervor, daß sich analoge Widerstandseigentümlichkeiten bei Eisen-Silizium-Legierungen finden. Über 6% Silizium sinkt der Widerstand bei Verformung und steigt bereits durch Auslagerung bei Raumtemperatur, etwas stärker bei erhöhter Temperatur. Auch hier verhinderten die rasch zunehmenden Verarbeitungsschwierigkeiten eine Ausdehnung der Untersuchungen auf höhere Konzentrationen.

**4. Nickel-Kupfer-Zink und Nickel-Kupfer.** In einer ausführlichen Untersuchung hat YANO<sup>1</sup> an Nickel-Kupfer-Zink-Legierungen mit einem konstanten Kupfergehalt von rund 53% Widerstandsanomalien festgestellt, die den hier beschriebenen analog sind. Fig. 14 bringt nach eigenen Messungen zwei typische Beispiele aus diesem Legierungssystem. Unten sind die Verhältnisse für eine Legierung aus 32,6% Ni, 18,3% Zn, Rest Cu dargestellt, deren Widerstand durch Verformung erniedrigt wird und deren Widerstand-Temperaturkurve eine ausgeprägte S-Form besitzt. Der Widerstand der Legierung mit 53,2% Ni und 7,6% Zn, Rest Cu scheint durch Verformung eine normale Erhöhung zu erfahren, die Widerstand-Temperaturkurve dieser Legierung ist jedoch keineswegs normal. Ihr Verlauf ist ganz ähnlich dem, den man aus dem Legierungssystem Nickel-Kupfer kennt.

Für Nickel-Kupfer ist in Fig. 1 die Lage der Raumtemperatur bereits im beginnenden Abfall der K-Existenzkurve angegeben, entsprechend der Form der Widerstand-Temperaturkurven. Man wird also zwar auch hier Anomalien, aber in ganz anderer Weise als bei den bisher besprochenen Legierungen zu erwarten haben. Es sei nur auf eine Konsequenz dieser Verhältnisse hingewiesen. Der K-Zustand hat seine maximale Bildungsgeschwindigkeit zwar unterhalb, aber doch nahe bei der Raumtemperatur. Daher kann man ihn durch Verformung bei

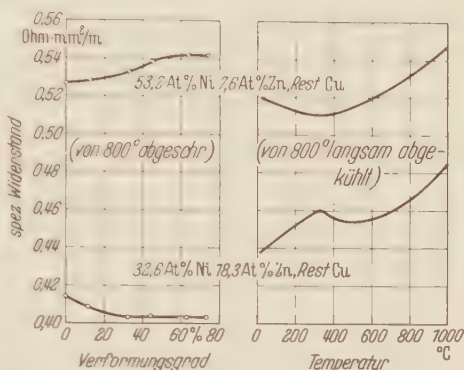


Fig. 14. Widerstand von Nickel-Kupfer-Zink bei Verformung und in Abhängigkeit von der Temperatur.

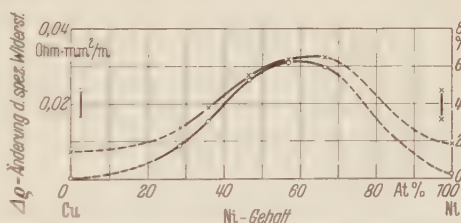


Fig. 15. Widerstandsänderung von Nickel-Kupfer durch Kaltverformung von 75% nach Abschrecken von 800°, in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

<sup>1</sup> ZIRO YANO: Japan Nickel Rev. 9, 17 (1941).

Raumtemperatur nicht zerstören, man wird vielmehr durch die mit der Verformung einhergehenden Atombewegungen seine Bildung begünstigen. In Fig. 15 sieht man, daß in der Tat durch eine Kaltverformung eine besonders große Widerstandserhöhung eintritt und zwar gerade in dem Konzentrationsgebiet zwischen etwa 30 und 70%, in dem auch die flachen Widerstand-Temperaturkurven beobachtet werden.

5. *Andere Legierungen.* Auf den Widerstand-Temperaturkurven der Kupfer-Mangan-Legierungen ist, wie in Fig. 1 angedeutet ist, das Maximum des K-Zustandes etwa bei Raumtemperatur anzunehmen. Infolgedessen dürften die Verhältnisse hier ähnlich liegen wie bei Nickel-Kupfer. Über die bei Kupfer-Mangan-Aluminium auffallend hervortretenden Anomalien hat O. HEUSLER<sup>1</sup> berichtet. Auf Grund weiterer Versuche müßte, parallel zu Nickel-Kupfer, eine Einordnung der Befunde in die hier dargelegten Vorstellungen versucht werden.

Auch Legierungen aus den Systemen Gold-Chrom<sup>2</sup> und Gold-Kobalt<sup>3</sup> sind hierher zu rechnen.

S-förmige Widerstand-Temperaturkurven sind ferner von GRUBE und Mitarbeitern<sup>4</sup> an Legierungen aus Nickel mit 18 bis 22% Molybdän beobachtet worden. Die hieraus zu schließende Ähnlichkeit des Systems mit Nickel-Chrom dürfte damit zusammenhängen, daß die Chrom- und Molybdänatome ähnlich aufgebaut sind, wie ihre Stellung im Periodischen System zeigt.

### *Der K-Zustand.*

Aus den Meßergebnissen lassen sich einige wesentliche Züge des K-Zustandes ableiten, die hier zusammengestellt seien.

1. Der K-Zustand wird beobachtet in Legierungen, die wenigstens eine Atomart mit nicht abgeschlossenen inneren Elektronenschalen enthalten (Fe, Ni, Cr, Mn, Mo). Er tritt besonders stark im System Nickel-Chrom in Erscheinung, in welchem beide Komponenten zu den Übergangsmetallen gehören.

2. Der K-Zustand kommt in Legierungen sowohl mit kubisch-flächenzentrierter (Ni-Cr, Ni-Al, Ni-Cu) als auch mit kubisch-raumzentrierter Struktur (Fe-Al, Fe-Si) vor. Ein unmittelbarer Zusammenhang mit der Primärstruktur scheint also nicht zu bestehen.

3. Der K-Zustand tritt sowohl in ferromagnetischen als auch in nichtferromagnetischen Legierungen auf.

4. Die Untersuchungen erstreckten sich nur auf primäre Mischkristalle. Das Auftreten einer zweiten Phase, wie es bei den hoch-

<sup>1</sup> HEUSLER, O.: Z. Metallkde. **39**, 326 (1948).

<sup>2</sup> LINDER, J. O.: Elektrische Widerstandseigenschaften der verdünnten Legierungen des Kupfers, Silbers und Goldes, S. 18ff. Lund 1939.

<sup>3</sup> SCHULZE, A.: Z. Metallkde. **28**, 45 (1936).

<sup>4</sup> GRUBE, G., u. H. SCHLECHT: Z. Elektrochem. **44**, 413 (1938).

legierten Nickel-Chrom-Legierungen angenommen werden muß, wirkt abschwächend auf die Effekte. Innerhalb des Mischkristallbereichs wachsen die Auswirkungen des K-Zustandes, mit denen man wohl seine „Menge“ in Parallele setzen darf, mit zunehmendem Legierungsgehalt. Es scheint dabei nebensächlich zu sein, ob das Übergangsmetall als Lösungsmittel (wie in Fe-Al, Ni-Al, Fe-Si) oder als Zusatz (wie in Au-Cr oder auch Cu-Ni) vorhanden ist.

5. Der K-Zustand äußert sich in einer Erhöhung des elektrischen Widerstandes. Er stellt sich nach jeder Wärmebehandlung ein. Die Widerstandserhöhung, und damit die Stärke seiner Ausbildung, ist abhängig von der Temperatur, der man die Legierung aussetzt. Ein Endwert ergibt sich, vor allem bei tieferen Temperaturen, oft erst nach größeren Anlaßzeiten. Unterhalb der maximalen Bildungstemperatur wird der Endwert nach anfänglich raschem Anstieg anscheinend nur asymptotisch erreicht.

6. Die Bildungsgeschwindigkeit des K-Zustandes ist stark temperaturabhängig; auch bei Raumtemperatur hat sie einen gewissen, wenn auch nur sehr kleinen Wert. Durch Abschrecken lassen sich die erreichten Widerstandswerte, bis auf den streng reversibeln temperaturabhängigen Anteil, fixieren. Es scheint demnach ein diffusionsartiger Vorgang zugrunde zu liegen.

7. Der K-Zustand wird durch eine Verformung unterhalb seiner maximalen Bildungstemperatur zerstört. Durch Wärmebehandlung bildet er sich, unabhängig von der Höhe der Rekristallisationstemperatur, in voller Stärke aus und verschwindet wieder durch eine erneute Kaltverformung.

YANO<sup>1</sup> glaubt auf Grund sorgfältiger Untersuchungen der Systeme Nickel-Kupfer-Zink und Nickel-Chrom die Anomalien mit einer Ordnung-Unordnung-Umwandlung erklären zu können. Eine Parallele besteht in dem diffusionsbedingten Charakter beider Vorgänge. O. DAHL<sup>2</sup> hat ferner gezeigt, daß die geordnete Atomverteilung in Nickel-Eisen-, Gold-Kupfer- und Nickel-Mangan-Legierungen durch Kaltverformung zerstört wird, eine weitere Analogie zu den Eigenschaften des K-Zustandes. Auch die Aufstellung einer Existenzkurve ist in beiden Fällen möglich; für den Ordnungsvorgang in der Legierung AuCu<sub>3</sub> folgt dies aus einer Untersuchung von O. DAHL<sup>3</sup>. Der Bildungsmechanismus und die Stabilität beider Zustände dürften demnach wohl eine gewisse Verwandtschaft besitzen. Die Gegenläufigkeit der Widerstandsänderungen läßt jedoch eine Gleichsetzung des K-Zustandes mit einer durch

<sup>1</sup> ZIRO YANO: Japan Nickel Rev. **9**, 17 (1941).

<sup>2</sup> DAHL, O.: Z. Metallkde. **28**, 133 (1936). — Vgl. auch SEEMANN, H. J., u. F. GLANDER: Z. Metallkde. **30**, 68 (1938).

<sup>3</sup> DAHL, O.: Z. Metallkde. **41**, 8 (1950).

regelmäßige Atomordnung ausgezeichneten Phase natürlich nicht zu. Bei Eisen-Aluminium<sup>1</sup> ist beispielsweise die Widerstandserniedrigung durch Atomordnung bei mehr als 20 Atom-% Aluminium deutlich unterschieden und getrennt von der Widerstandserhöhung durch die Bildung des K-Zustandes unterhalb dieser Konzentration.

Auch die Zurückführung auf einen Ausscheidungs Vorgang ist nicht möglich. Denn in den betrachteten Konzentrationsbereichen fehlen auf Grund der Zustandsdiagramme alle Voraussetzungen dafür. Außerdem wird durch eine Ausscheidung der Widerstand stets erniedrigt. Die der Ausscheidung vorausgehende einphasige Entmischung bewirkt allerdings eine Widerstandserhöhung<sup>2</sup>, die auf die Ausbildung von plattenförmigen Ansammlungen einiger weniger gleichartiger Atome auf bestimmten Gitterebenen zurückgeführt wird<sup>3</sup>. Da auch hier die Aufstellung einer Existenzkurve möglich ist<sup>4</sup>, scheint der Zustand der einphasigen Entmischung mit dem K-Zustand eine recht große Ähnlichkeit zu haben, ohne ihm, wie die bei letzterem fehlende Ausscheidungsmöglichkeit zeigt, gleich sein zu können.

Man kann vorerst nur vermuten, daß der K-Zustand darin besteht, daß die Anordnung der Atome von der statistischen Regellosigkeit abweicht<sup>5</sup>. Als Ursache dieser besonderen Atomverteilung darf man wohl an die Eigentümlichkeiten der Übergangsmetallatome denken. Möglicherweise finden gleichzeitig mit den Änderungen in den Nachbarschaftsverhältnissen der Atome Änderungen der Auffüllung der inneren Elektronenschalen und damit Änderungen der Zahl der Leitungselektronen statt.

<sup>1</sup> THOMAS, H.: Z. Metallkde. **41**, 185 (1950).

<sup>2</sup> MASING, G., u. O. DAHL: Wiss. Veröff. Siemens-Konz. **8**, 126 (1929). — THOMAS, H.: Z. Metallkde. **36**, 136 (1944). Beide Arbeiten betreffen Kupfer-Beryllium-Legierungen. Bei Aluminium-Kupfer wird die Widerstandserhöhung nur zu Anfang der Raumtemperaturauslagerung beobachtet. Vgl. STENZEL, W., u. J. WEERTS: Metallwirtsch. **12**, 353, 369 (1933).

<sup>3</sup> GUINIER, A.: C. R. Acad. Sci., Paris **206**, 1641 (1938). — Nature, Lond. **142**, 569 (1938). — CALVET, I., P. JAQUET u. A. GUINIER: J. Inst. Met. **65**, 181 (1939). — PRESTON, G. D.: Proc. roy. Soc., Lond. A **167**, 526 (1938). — Phil. Mag. **26**, 855 (1938). — JAGODZINSKI, H., u. F. LAVES: Z. Metallkde. **40**, 296 (1949).

<sup>4</sup> AUER, H., u. H. SCHRÖDER: Ann. Phys. (5) **37**, 137 (1940).

<sup>5</sup> Vgl. K. SCHUBERT u. R. JAGGI, Z. Metallkde. **41**, 367 (1950), wo es im Hinblick auf die von O. HEUSLER [Z. Metallkde. **39**, 326 (1948)] beschriebenen Widerstandsanomalien der Kupfer-Mangan-Aluminium-Legierungen heißt: „Ein ... Modell wird beispielsweise gegeben durch die Annahme, daß jeder Temperatur eine bestimmte Lagekorrelation der Al-Atome oder der Mn-Atome auf den Gitterplätzen der Matrix entspricht, die durch Diffusion erreicht wird und die Widerstand, Gitterkonstante und Atomvolumen beeinflußt.“



## Über die Phase des Standes der Erde.

Von

A. SCHEIBE und U. ADELSBERGER.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt.)

Mit 3 Figuren im Text.

(Eingegangen am 18. Dezember 1950.)

Mittelt man die mit den Quarzuhren der PTR erhaltenen täglichen Gänge über den gesamten Beobachtungszeitraum der Jahre 1934—1944, dann bekommt man eine sehr gut ausgeglichene Gangkurve für die Erde, woraus sich wiederum eine Standkurve der Erde gegenüber der „Mittleren Quarzuhr“ ableiten läßt. Durch dieses Verfahren gehen Feinheiten verloren, die in den Erdgängen für die einzelnen Jahre angedeutet sind und auf Verschiebungen des Standmaximums von Jahr zu Jahr schließen lassen. Es wird gezeigt, daß nach den PTR-Quarzhren und auch nach Messungen ausländischer Institute derartige Verschiebungen einer gewissen Systematik nicht entbehren.

### I. Einleitung<sup>1</sup>.

In dieser Zeitschrift 127, 416—428 (1950) zeigten wir, daß eine Mittelbildung über die Gänge sämtlicher Quarzhren während einer Beobachtungsepoche von 4 bzw. 3 Jahren, also die Fiktion einer Epochen-Quarzuhr, sehr eindeutige und vergleichbare Werte für mehrere solcher Beobachtungsepochen ergab. Dies veranlaßte uns, in jener Veröffentlichung noch einen Schritt weiter zu gehen und aus sämtlichen Quarzhren und über den gesamten Beobachtungszeitraum von 1934—1944 eine einzige „Mittlere Quarzuhr“ zu bilden, deren Gangverlauf damit weitgehend von zufälligen individuellen Gangschwankungen der Quarzhren befreit war und so zur Ableitung des Standes der Erde selbst gegen diese mittlere Uhr sehr geeignet war.

Die Bildung einer mittleren Uhr über 11 Jahre bringt nun wohl, wie verlangt, den Vorteil mit sich, den Anteil der individuellen Gangschwankungen der Quarzhren am Verlauf des Erdganges zu schwächen und diesen ausgeglichener erscheinen zu lassen, sie muß aber auch naturgemäß den Nachteil haben, einen etwaigen realen Anteil einer Gangänderung der Erde unsichtbar zu machen. Eine nähere Beschäftigung mit dem Verhalten des Gangablaufes der Erde in aufeinanderfolgenden Jahren ließ es denn auch wahrscheinlich erscheinen, daß durch die Bildung der Mittleren Quarzuhr eine sehr bemerkenswerte Erscheinung nicht zur Wirksamkeit kommt, die schon bei den Gängen

<sup>1</sup> Über diese Arbeit ist von dem einen von uns auf der Tagung der Physikalischen Gesellschaften am 12. 10. 50 in Nauheim vorgetragen worden.

der Epochen-Quarzuhren angedeutet wird und die nicht allein zufälliger Natur zu sein braucht. Wir haben es daher für zweckmäßig gehalten, die *Standuntersuchungen* auch auf die Epochen-Quarzuhren, d.h. auf mittlere Uhren über kleinere Beobachtungszeiträume von 4 bzw. 3 Jahren auszudehnen.

## II. Die Gangwerte für die Epochen-Quarzuhren und für die Mittlere Quarzuhr.

Das umfangreiche experimentelle Zahlenmaterial über die täglichen Gänge des gesamten Beobachtungszeitraumes ist wohl in einer als

Tabelle 1. *Gangdifferenzen  $G(30) - g(\text{ber})$  der Epochen-Quarzuhren und der Mittleren Quarzuhr, gemessen in Sekunden/tages.*

Datum	Epochen			
	1934—1937	1938—1941	1942—1944	1934—1944
5. 1.	0,0000	0,0000	+ 0,0004	+ 0,0001
15.	— 0,0002	+ 0,0001	+ 0,0001	0,0000
25.	— 0,0005	— 0,0004	— 0,0004	— 0,0004
5. 2.	— 0,0006	— 0,0006	— 0,0005	— 0,0006
15.	— 0,0009	— 0,0008	— 0,0008	— 0,0008
25.	— 0,0011	— 0,0010	— 0,0014	— 0,0012
5. 3.	— 0,0018	— 0,0014	— 0,0014	— 0,0015
15.	— 0,0014	— 0,0011	— 0,0014	— 0,0013
25.	— 0,0013	— 0,0012	— 0,0012	— 0,0012
5. 4.	— 0,0011	— 0,0006	— 0,0009	— 0,0009
15.	— 0,0013	— 0,0010	— 0,0011	— 0,0011
25.	— 0,0011	— 0,0007	— 0,0013	— 0,0010
5. 5.	— 0,0009	— 0,0007	— 0,0016	— 0,0011
15.	— 0,0004	— 0,0005	— 0,0008	— 0,0006
25.	— 0,0005	— 0,0012	— 0,0007	— 0,0008
5. 6.	— 0,0008	— 0,0008	+ 0,0001	— 0,0005
15.	— 0,0012	— 0,0004	+ 0,0004	— 0,0004
25.	— 0,0004	+ 0,0003	+ 0,0008	+ 0,0002
5. 7.	+ 0,0002	+ 0,0004	+ 0,0005	+ 0,0004
15.	+ 0,0014	+ 0,0005	+ 0,0009	+ 0,0009
25.	+ 0,0012	+ 0,0005	+ 0,0009	+ 0,0009
5. 8.	+ 0,0018	+ 0,0010	+ 0,0012	+ 0,0013
15.	+ 0,0016	+ 0,0010	+ 0,0012	+ 0,0013
25.	+ 0,0014	+ 0,0010	+ 0,0017	+ 0,0014
5. 9.	+ 0,0013	+ 0,0007	+ 0,0017	+ 0,0012
15.	+ 0,0014	+ 0,0006	+ 0,0011	+ 0,0010
25.	+ 0,0014	+ 0,0007	+ 0,0010	+ 0,0010
5. 10.	+ 0,0012	+ 0,0008	+ 0,0010	+ 0,0010
15.	+ 0,0009	+ 0,0011	+ 0,0010	+ 0,0010
25.	+ 0,0006	+ 0,0011	+ 0,0005	+ 0,0007
5. 11.	+ 0,0005	+ 0,0007	+ 0,0003	+ 0,0006
15.	+ 0,0001	+ 0,0003	+ 0,0003	+ 0,0002
25.	+ 0,0000	+ 0,0001	+ 0,0001	+ 0,0001
5. 12.	— 0,0001	0,0000	— 0,0005	— 0,0002
15.	— 0,0003	— 0,0002	— 0,0001	— 0,0002
25.	0,0000	0,0000	0,0004	0,0000

Manuskript geschriebenen Monographie des einen von uns zusammengestellt, jedoch noch nicht veröffentlicht. Wir teilen daher in den folgenden Tabellen erstmalig als Auszug das Gangmaterial mit, das sich auf die Epochen-Quarzuhren bezieht, und stellen es zur Diskussion. Die Zahlenwerte sind gleichzeitig die Unterlage für die folgenden Betrachtungen.

Die Tabelle 1 enthält die Gangdifferenzen  $G(30) - g(\text{ber})$  der Epochen-Quarzuhren für die Zeiträume 1934–1937, 1938–1941, 1942–1944. Die gemessenen mittleren täglichen Gänge  $G(30)$  und die nach einer Ausgleichsfunktion berechneten täglichen Gänge  $g(\text{ber})$  sind in der oben zitierten Arbeit näher definiert; die Differenzen  $G(30) - g(\text{ber})$  sind für die gleichen Epochen in Fig. 7 der gleichen Arbeit graphisch dargestellt.

Da für den Erdgang  $g(T)$  die Beziehung

$$g(T) = -(G(30) - g(\text{ber})) \quad (1)$$

gilt, ergeben sich aus der Tabelle 1 die Werte für  $g(T)$  durch Multiplikation der Zahlenwerte mit  $-1$ .

### III. Die Stände der Erde in den einzelnen Epochen.

Der Erdstand  $U(T)$  ergibt sich aus dem Erdgang zu

$$U(T) = \int g(T) \cdot dt + C; \quad (2)$$

wir gewannen dementsprechend die gemessenen Erdstände durch Integration der Kurven von Fig. 7 a. a. O. Diese Stände sind als  $U(T, \dots, \text{gem})$  in Tabelle 2 zusammengestellt, wobei für  $\dots$  die Epochenbezeichnung 1934–1937, 1938–1941 bzw. 1942–1944 eingeschrieben werden müssen. Die Stände sind so ermittelt, daß unter der bestimmten Festsetzung der Integrationskonstanten  $C = 0$  der Stand am 0-ten Januar = 0 wird; es ist für unsere Betrachtungen ja vollkommen gleichgültig, mit welchem Anfangsstand der Erde wir rechnen. Aus den so gewonnenen Werten  $U(T, \dots, \text{gem})$  der Spalten 2, 3 und 4 wurde durch Mittelung der mittlere Erdstand (Spalte 5) für den gesamten Zeitraum 1934–1944 berechnet.

Der Verlauf der Zahlenreihen in Tabelle 2 beginnt, wie beabsichtigt, wohl mit einem Erdstand von 0,0000 sec am Jahresanfang, endet jedoch am Jahresschluß mit folgenden Standresten  $U(\text{Rest})$

$$\left. \begin{array}{l} 1934-1937 \quad U(\text{Rest}) = + 0,0090 \text{ sec}, \\ 1938-1941 \quad U(\text{Rest}) = + 0,0140 \text{ sec}, \\ 1942-1944 \quad U(\text{Rest}) = - 0,0085 \text{ sec}, \\ 1934-1944 \quad U(\text{Rest}) = + 0,0048 \text{ sec}. \end{array} \right\} \quad (3)$$

Diesen Standresten  $U(\text{Rest})$ , um die die Standkurven zu hoch oder zu tief gegenüber der Abszisse enden, kommt keine Realität zu; sie

Tabelle 2. Gemessene Erdstände  $U(T, \dots, \text{gem})$  nach den Epochen-Quarzuhren und nach der Mittleren Quarzuhr, gemessen in Sekunden.

1 Datum	2 Epoche			
	1934—1937	1938—1944	1934—1937	1934—1944
5. 1.	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
15.	+ 0,0010	— 0,0005	— 0,0025	— 0,0007
25.	+ 0,0045	+ 0,0010	— 0,0010	+ 0,0015
5. 2.	+ 0,0100	+ 0,0060	+ 0,0035	+ 0,0065
15.	+ 0,0175	+ 0,0130	+ 0,0100	+ 0,0135
25.	+ 0,0275	+ 0,0220	+ 0,0210	+ 0,0235
5. 3.	+ 0,0420	+ 0,0340	+ 0,0350	+ 0,0370
15.	+ 0,0580	+ 0,0465	+ 0,0490	+ 0,0512
25.	+ 0,0715	+ 0,0580	+ 0,0620	+ 0,0638
5. 4.	+ 0,0835	+ 0,0670	+ 0,0725	+ 0,0743
15.	+ 0,0955	+ 0,0750	+ 0,0825	+ 0,0843
25.	+ 0,1075	+ 0,0835	+ 0,0945	+ 0,0952
5. 5.	+ 0,1175	+ 0,0905	+ 0,1090	+ 0,1057
15.	+ 0,1240	+ 0,0965	+ 0,1210	+ 0,1138
25.	+ 0,1285	+ 0,1050	+ 0,1285	+ 0,1207
5. 6.	+ 0,1350	+ 0,1150	+ 0,1315	+ 0,1272
15.	+ 0,1450	+ 0,1195	+ 0,1305	+ 0,1317
25.	+ 0,1530	+ 0,1185	+ 0,1260	+ 0,1325
5. 7.	+ 0,1540	+ 0,1150	+ 0,1195	+ 0,1292
15.	+ 0,1460	+ 0,1105	+ 0,1125	+ 0,1230
25.	+ 0,1330	+ 0,1055	+ 0,1035	+ 0,1140
5. 8.	+ 0,1180	+ 0,0980	+ 0,0930	+ 0,1030
15.	+ 0,1010	+ 0,0880	+ 0,0810	+ 0,0900
25.	+ 0,0860	+ 0,0695	+ 0,0665	+ 0,0768
5. 9.	+ 0,0725	+ 0,0695	+ 0,0495	+ 0,0638
15.	+ 0,0590	+ 0,0695	+ 0,0355	+ 0,0525
25.	+ 0,0450	+ 0,0565	+ 0,0250	+ 0,0422
5. 10.	+ 0,0320	+ 0,0490	+ 0,0150	+ 0,0320
15.	+ 0,0215	+ 0,0395	+ 0,0050	+ 0,0220
25.	+ 0,0140	+ 0,0285	— 0,0025	+ 0,0133
5. 11.	+ 0,0085	+ 0,0195	— 0,0080	+ 0,0067
15.	+ 0,0055	+ 0,0145	— 0,0125	+ 0,0025
25.	+ 0,0050	+ 0,0125	— 0,0145	+ 0,0010
5. 12.	+ 0,0055	+ 0,0120	— 0,0125	+ 0,0017
15.	+ 0,0075	+ 0,0130	— 0,0095	+ 0,0037
25.	+ 0,0090	+ 0,0140	— 0,0085	+ 0,0048

sind vielmehr auf unvermeidbare Ungenauigkeiten bei Ermittlung der Ausgleichsfunktion für  $g(\text{ber})$  zurückzuführen.

Der Funktionsverlauf von  $g(\text{ber})$  ist im allgemeinen durch

$$g(\text{ber}) = g_0 + \alpha \cdot t + \beta \cdot t^2 + \dots \quad (4)$$

darstellbar, wobei  $\beta$  meist schon eine vernachlässigbare kleine Größe ist. Die Ungenauigkeit von  $g(\text{ber})$  verteilt sich auf die Konstanten  $g_0$ , z.  $\beta$ . Zur Vereinfachung der Betrachtungen lassen wir den Fehler von  $\beta$ , da  $\beta$  selbst schon sehr klein ist, unberücksichtigt. Der Standrest  $U(\text{Rest})$ ,



der durch die Fehler 1 von (4) verursacht wird, bestimmt sich dann zu

$$U(\text{Rest}) = \int \Delta g(\text{ber}) \cdot dt = \Delta g_0 \cdot t + \frac{\Delta \alpha}{2} \cdot t^2. \quad (5)$$

Um zu einem Resultat zu kommen, ist es notwendig, den Einfluß der Fehler von  $g_0$  und  $\alpha$  gegeneinander abzuschätzen. Wir sind auf Grund unserer Ausgleichsmethoden der Ansicht, daß in (5) wesentlich der Fehler von  $\alpha$  bestimmend ist, so daß man ohne großen Irrtum für den Reststand die Beziehung bekommt

$$U(\text{Rest}) = \frac{\Delta \alpha}{2} \cdot t^2 = k \cdot t^2. \quad (6)$$

Das Ergebnis würde sich infolge der Kleinheit der Fehler auch nicht grundsätzlich ändern, wenn man umgekehrt den Fehler von  $g_0$  über den von  $\alpha$  überwiegen ließe.

Aus den Restständen  $U(\text{Rest})$  von (3) gewinnt man dann über (6) für die Akzelerations- bzw. Retardationskonstante  $k$  die Werte:

$$\left. \begin{array}{l} 1934-1937 \quad k = + 0,0000 \, 139 \text{ sec}/d^2, \\ 1938-1941 \quad k = + 0,0000 \, 216 \text{ sec}/d^2, \\ 1942-1944 \quad k = - 0,0000 \, 067 \text{ sec}/d^2. \end{array} \right\} \quad (7)$$

Nach der Beziehung

$$U(T, \dots, \text{gem}) - k \cdot t^2 = U(T, \dots, \text{red}) \quad (8)$$

erhält man einen reduzierten Stand  $U(T, \dots, \text{red})$ , der von dem Ausgleichsfehler befreit ist und beispielsweise für das Datum des Jahres-schluß gleich 0,0000 sec werden muß. Wir haben die Bildung der Produkte  $k \cdot t^2$  und ihre Subtraktion von den entsprechenden Standwerten der Tabelle 2 durchgeführt. Die so gewonnenen reduzierten Stände, die für unsere weiteren Betrachtungen maßgebend sind, sind in den Spalten 2, 3 und 4 der Tabelle 3 eingetragen. Aus diesen Zahlen wurden wiederum die reduzierten Stände für den gesamten Beobachtungszeitraum in Spalte 5 gemittelt; dies sind dann die reduzierten Stände  $U(T, 1934-1944, \text{red})$  der Erde gegen die Mittlere Quarzuhr.

#### IV. Die Amplitude und die Phase der Erdstände.

Fig. 1 zeigt den Verlauf der reduzierten Stände der Erde nach den Epochen-Quarzuhrn und nach der Mittleren Quarzuhr entsprechend den Zahlenwerten der Tabelle 3. Dem ersten Eindruck nach ähneln die Kurven einander sehr, wie es auf Grund der ähnlichen Gangkurven der Fig. 7 a. a. O., als unserem Ausgangsmaterial ja auch nicht anders zu erwarten war. Bei näherem Zusehen findet man jedoch einige Unterschiede.

Tabelle 3. *Reduzierte Erdstände  $U(T, \dots, \text{red})$  unter Reduktion mit  $k \cdot t^2$  nach den Epochen-Quarzhren und nach der Mittleren Quarzhzr. gemessen in Sekunden.*

1	2	3	4	5
Datum	1934—1937	1938—1941	1942—1944	1934—1944
5. 1.	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
15.	+ 0,0010	— 0,0005	— 0,0025	— 0,0007
25.	+ 0,0045	+ 0,0009	— 0,0009	+ 0,0015
5. 2.	+ 0,0099	+ 0,0058	+ 0,0036	+ 0,0065
15.	+ 0,0173	+ 0,0127	+ 0,0102	+ 0,0134
25.	+ 0,0273	+ 0,0216	+ 0,0212	+ 0,0234
5. 3.	+ 0,0417	+ 0,0335	+ 0,0353	+ 0,0368
15.	+ 0,0576	+ 0,0458	+ 0,0494	+ 0,0509
25.	+ 0,0709	+ 0,0571	+ 0,0625	+ 0,0636
5. 4.	+ 0,0828	+ 0,0659	+ 0,0732	+ 0,0740
15.	+ 0,0947	+ 0,0737	+ 0,0833	+ 0,0839
25.	+ 0,1065	+ 0,0819	+ 0,0954	+ 0,0946
5. 5.	+ 0,1163	+ 0,0887	+ 0,1101	+ 0,1050
15.	+ 0,1226	+ 0,0944	+ 0,1223	+ 0,1131
25.	+ 0,1269	+ 0,1026	+ 0,1300	+ 0,1198
5. 6.	+ 0,1332	+ 0,1122	+ 0,1332	+ 0,1262
15.	+ 0,1429	+ 0,1164	+ 0,1324	+ 0,1306
25.	+ 0,1507	+ 0,1150	+ 0,1281	+ 0,1313
5. 7.	+ 0,1515	+ 0,1111	+ 0,1219	+ 0,1282
15.	+ 0,1432	+ 0,1062	+ 0,1151	+ 0,1215
25.	+ 0,1299	+ 0,1007	+ 0,1064	+ 0,1123
5. 8.	+ 0,1146	+ 0,0928	+ 0,0962	+ 0,1012
15.	+ 0,0973	+ 0,0823	+ 0,0845	+ 0,0880
25.	+ 0,0820	+ 0,0718	+ 0,0703	+ 0,0747
5. 9.	+ 0,0682	+ 0,0627	+ 0,0536	+ 0,0615
15.	+ 0,0543	+ 0,0557	+ 0,0399	+ 0,0500
25.	+ 0,0399	+ 0,0486	+ 0,0298	+ 0,0394
5. 10.	+ 0,0266	+ 0,0405	+ 0,0201	+ 0,0291
15.	+ 0,0157	+ 0,0304	+ 0,0105	+ 0,0189
25.	+ 0,0077	+ 0,0188	+ 0,0034	+ 0,0100
5. 11.	+ 0,0018	+ 0,0091	— 0,0017	+ 0,0031
15.	— 0,0016	+ 0,0035	— 0,0058	— 0,0013
25.	— 0,0025	+ 0,0007	— 0,0074	— 0,0030
5. 12.	— 0,0025	— 0,0005	— 0,0049	— 0,0026
15.	— 0,0010	— 0,0002	— 0,0015	— 0,0009
25.	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Ein solcher Unterschied liegt in der nicht für jede Epoche gleichen maximalen Elongation der Erdstände, die mit 0,1515 sec in der Epoche 1934—1937 am größten und mit 0,1164 sec in der Epoche 1938—1941 am kleinsten ist, während sich als Mittelwert für 1934—1944 ein Betrag von 0,1313 sec ergibt. Diese Schwankungen sind immerhin nicht besonders auffälliger Natur; daher soll an dieser Stelle auch nicht weiter diskutiert werden, ob ihnen eine besondere Realität zuzuschreiben ist.

Etwas anders verhält es sich dagegen mit dem Unterschied, der in der Phasenlage des Standmaximums zu beobachten ist. Betrachten wir jetzt allein die Kurven der Epochen-Quarzhren, so ist deutlich,

daß das Maximum während der Epoche 1934–1937 anfangs Juli, 1938–1941 Mitte Juni und 1942–1944 anfangs Juni liegt. Die zeitliche Lage des Standmaximums hat sich mithin im Ablauf der Epochen, also innerhalb von rund 8 Jahren um etwa 30 Tage nach einem früheren Monat verschoben. Diese Phasenverschiebung des maximalen Standes ist zwar nicht sehr groß, aber doch deutlich.

Es ist natürlich naheliegend zu fragen, ob diese Standverschiebung ein zufälliges Ergebnis ist, das infolge der geringen Anzahl beobachteter

Epochen gerade einmal einen systematischen Effekt vortäuscht, oder aber, ob eine Realität systematischer Natur die Ursache ist. Dies läßt sich aus dem Material der Tabelle 3 bzw. der Fig. 1 keineswegs allein entscheiden. Die Tendenz der Standverschiebung nach früherer Zeit ist jedoch auch noch aus anderem Beobachtungsmaterial abzulesen. Wir verweisen zu diesem Zweck auf Fig. 6 a. a. O., in dem der Gangverlauf

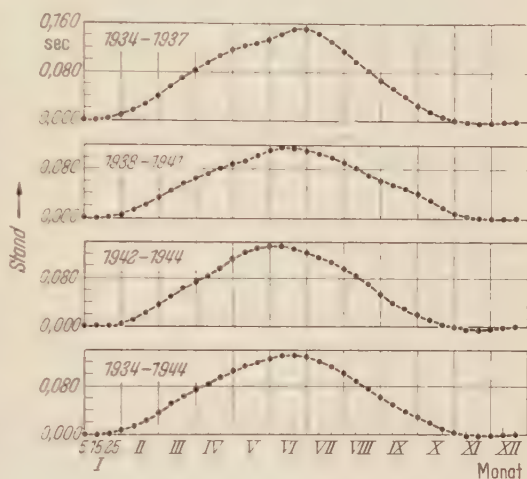


Fig. 1. Stände der Erde nach den Quarzuhren.

der mittleren Jahres-Quarzuhren einer einzigen Epoche, und zwar der einzelnen Jahre 1938, 1939, 1940 und 1941 der Epoche 1938–1941 dargestellt worden ist. Man sieht dort, wenn auch weniger scharf ausgeprägt, da ja die Mittelbildung bei einer Jahres-Quarzuhr nicht so ausgleichend wie bei einer Epochen-Quarzuhr wirken kann, d.h. Zufälligkeiten abzuschwächen vermag, aber dennoch angedeutet, daß sich der Nulldurchgang der Gangkurven zwischen dem Minimum des ersten Halbjahres und dem Maximum des zweiten Halbjahres, dem der Ort des Maximums der Standkurve entspricht, ebenfalls zeitlich von einem späteren nach einem früheren Monat verschoben hat. Man sollte dies, wenn auch nicht als sehr beweisend, so doch als symptomatisch ansehen.

Wenn wir daher unserem Material auch noch die unbedingte Beweiskraft zuerkennen, daß die PTR-Quarzuhren eine systematische Phasenwanderung aufgezeichnet haben, so sind wir jetzt doch in der Lage, nachdem auch die Standergebnisse von den Zeitinstituten Bureau International de L'Heure und Observatory Royal in Greenwich veröffentlicht worden sind, diese für unsere Betrachtungen heranzuziehen

und auszuwerten. Es zeigt sich, daß dieses ausländische Material ebenfalls eine Phasenwanderung des Standmaximums im gleichen Sinne wie das PTR-Material erkennen läßt.

N. STOYKO<sup>1</sup> vom Bureau International de L'Heure in Paris veröffentlichte für das Jahr 1946 Standwerte der Erde. Das Observatorium von Greenwich teilte ebenfalls Erdstände für die Epoche 1947–1949 in einer Korrekturstabelle vom 30. Mai 1950 mit, die auf Beobachtungen aus den Jahren 1943–1949 basieren.

Diesen Standwerten liegen andere Jahresanfangsstände als denen der PTR zugrunde. Um daher einen bequemen Vergleich zu ermöglichen,

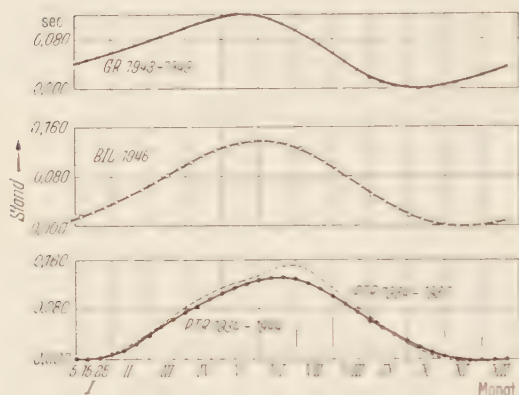


Fig. 2. Stände der Erde nach verschiedenen Zeitinstituten.

ist von uns das Pariser Zahlenergebnis um eine Integrationskonstante  $C = 0,059$  sec, das von Greenwich um  $C = 0,064$  sec dem Stande nach gehoben worden. Diese so gewonnenen Stände sind im Vergleich zu den PTR-Ständen in Fig. 2 eingezeichnet: Hierbei haben wir für die PTR das früheste Epochenergebnis von 1934–1937 gestrichelte Kurve) und das Mittelergbnis 1934–1944 herangezogen.

Man sieht sofort, daß die maximalen Elongationen der Stände nach Paris und nach Greenwich mit 0,138 sec bzw. 0,120 sec von derselben Größe wie das mittlere PTR Ergebnis mit 0,1313 sec sind. Der Stand der Erde gegenüber den terrestrischen Uhren kann also von den einzelnen Instituten in weitgehender Übereinstimmung dem Betrage nach ermittelt werden. In Anbetracht der noch relativ großen Beobachtungsfehler der Zeitinstitute bei den astronomischen Zeitsternanschlüssen an die Zeitskalen der einzelnen Institute ist dies ein hervorragendes Ergebnis. Dieses günstige Resultat wurde freilich nur dadurch erzielt, daß jedes Institut zur Bestimmung der Erdstände weitgehend gemittelte Gänge der Quarzuhren verwendete, so die PTR die über 30 Tage gemittelten Gänge  $G(30)$  einer jeden Quarzuhr. Die maximalen Elongationen stellen, von diesem Standpunkt aus gesehen, keineswegs Extremwerte dar, der tatsächliche maximale Stand der Erde kann ein wenig größer sein.

<sup>1</sup> STOYKO, N.: C. R. Acad. Sci., Paris **250**, 514 (1950).



Bezüglich der Phase des Standmaximums liegt das BIL von Paris mit seinen Messungen im Jahre 1946 deutlich gegenüber den PTR-Messungen aus den vorhergehenden Jahren 1934–1944 und besonders gegenüber 1934–1937 nach links, d.h. nach einem früheren Monat hin verschoben. Dies ist also eine Bestätigung der Phasenwanderung.

Greenwich reicht mit seinen Messungen noch weiter in die Jetztzeit hinein, d.h. bis 1949. Entsprechend dem bisher beobachteten Verhalten der Standphase erhebt sich das Maximum zeitlich links von den Maximis der anderen Standkurven und liegt bereits in der Mitte des Monats Mai. Auch in diesem Falle ist die Phasenwanderung vorhanden. Es ist etwas schwierig, das Greenwicher Resultat ganz richtig nach Fig. 2 zu beurteilen, und wir wollen es mit Vorsicht tun, denn den Anmerkungen der zitierten Korrektionsstabelle entsprechend ist es wohl für die Jahre 1947–1949, also im Mittel für 1948 als gültig bezeichnet, beruht aber auf Messungen aus den Jahren 1943–1949. Dies entspräche dann einem Schwerpunkt in bezug auf 1946. Doch wir sind bezüglich Greenwich und auch bezüglich Paris nicht allein auf die Beurteilung der Kurven der Fig. 2 angewiesen. Diese Zeitinstitute haben auch Gang- und Standformeln veröffentlicht, die in ihren Phasenangaben gleichfalls die Tendenz der Phasenwanderung erkennen lassen. Wir werden dieses Material im nächsten Abschnitt mit verwenden.

#### V. Die Standformel für die Erde.

Wir haben die Standkurven der Fig. 1 mit dem harmonischen Analysator nach GRÜTZMACHER analysieren lassen. Es ergibt sich eine Summe trigonometrischer Teilglieder aufsteigender Ordnungszahl und abnehmender Amplitude. Ein Vergleich einer danach berechneten Standkurve mit der zugehörigen experimentellen Kurve zeigt, daß es für die folgenden Betrachtungen genügt, sich auf die Untersuchung der Teilglieder erster und zweiter Ordnung zu beschränken.

Die berechneten Stände der Erde nach den Quarzuhren der PTR ergeben sich, wie folgt:

$$\left. \begin{aligned} U(T, 1934-1937, \text{ber}) \\ &= -0,0764 \cdot \cos \frac{2\pi}{3,5} (t + 21,7) + 0,0067 \cdot \cos \frac{4\pi}{365} (t + 6,5) \text{ sec}, \\ U(T, 1938-1941, \text{ber}) \\ &= -0,0573 \cdot \cos \frac{2\pi}{365} (t + 10,5) + 0,0029 \cdot \cos \frac{4\pi}{365} (t + 29,3) \text{ sec}, \\ U(T, 1942-1944, \text{ber}) \\ &= -0,0694 \cdot \cos \frac{2\pi}{365} (t + 18,7) + 0,0102 \cdot \cos \frac{4\pi}{365} (t + 22,7) \text{ sec}, \\ U(T, 1934-1944, \text{ber}) \\ &= -0,0675 \cdot \cos \frac{2\pi}{365} (t + 15,5) + 0,0076 \cdot \cos \frac{4\pi}{365} (t + 12,6) \text{ sec}. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Die Funktionen laufen ab 0-ten Januar;  $t$  ist die Zeit in dies. Zu den Formeln ist noch eine Integrationskonstante  $C$  zu addieren, die dem Anfangsstand des benutzten Zeitsystemes am 0-ten Januar gerecht wird. Um beispielsweise  $U(T, 1934-1944, \text{ber})$  zur Deckung zu bringen, ist letzterem  $C = 0,0557 \text{ sec}$  hinzuzufügen. Das Vergleichsergebnis ist für den Erdstand nach der Mittleren Quarzuhr in Fig. 3 dargestellt. Wir sehen, daß sich die gemessenen Punkte der berechneten Kurve sehr gut anschmiegen, womit bewiesen ist, daß sich der Erdstand in genügender Weise durch eine einfache trigonometrische Funktion aus zwei harmonischen Gliedern darstellen läßt. Ein geringer Rest höherer Harmonischer ist, wie Fig. 3 erkennen läßt, jedoch noch vorhanden.

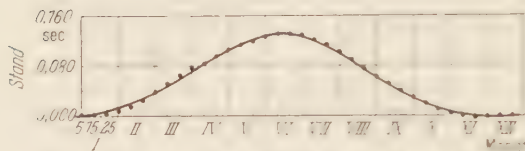


Fig. 3. Gemessener und berechneter Erdstand nach der Mittleren Quarzuhr für die Jahre 1934 bis 1944. Punkte gemessen. Kurve berechnet.

Die Phasenbeziehungen sind infolge der Überlagerung zweier Cosinusfunktionen in den Formeln nicht so übersichtlich, wie es nach dem Ergebnis der Fig. 1 zu erwarten wäre.

Für die Epochen 1938-1941 und 1942-1944 geht die Phasenverschiebung aus den Phasen des Hauptgliedes mit  $+10,5$  dies nach  $+18,5$  dies deutlich hervor, obgleich im zweiten, schwächeren Glied mit  $-20,3$  dies nach  $22,7$  dies das Entgegengesetzte eintritt. Demgegenüber verhält sich die Phase der Formel Epoche 1934-1937 abweichend: die Phase des ersten Gliedes mit  $+21,7$  dies ist größer als die Phasen des gleichen Gliedes der nächsten Epochen. Dies wird jedoch durch die sehr kleine Phase des zweiten Gliedes wettgemacht, so daß im großen und ganzen die gesamte Phase dieser Epoche entsprechend dem graphischen Ergebnis von Fig. 1 doch kleiner als die der nachfolgenden Epochen bleibt. Cum grano salis ermöglichen also die Standformeln eine Abschätzung der Phasenlage. Wir wollen diese Möglichkeit bei Betrachtung der formelmaßigen Ergebnisse ausnutzen, die Paris und Greenwich mitgeteilt haben.

N. Stoyko<sup>1</sup> teilte für Paris die Gangformeln der Erde für die Epoche 1934-1937 und für das Jahr 1946 mit. Die Gangformeln in sec  $d$  sind

$$\left. \begin{aligned} G(T, 1934-1937, \text{ber}) &= +0,00112 \cdot \sin(t + 3^h, 2) - 0,00048 \cdot \sin 2(t + 2^h, 0), \\ G(T, 1946, \text{ber}) &= +0,00118 \cdot \sin(t + 4^h, 8) - 0,00043 \cdot \sin 2(t + 3^h, 7). \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

<sup>1</sup> Stoyko, N.: Bull. Acad. roy. de Belgique **35**, 669 (1949).

Die Funktionen laufen ab 15. Januar;  $t$  ist die Zeit in Stundenwinkeln,  $1^h = 15,21$  dies. Die Formeln zeigen in den beiden Gliedern eindeutig die Verschiebung der Phase nach einer früheren Zeit. Die Phasenverschiebung beträgt rund 1,6 Stundenwinkel oder 24 Tage. Dies entspricht größenordnungsmäßig gut dem, was aus Fig. 2 abgelesen werden kann.

N. STOYKO<sup>1</sup> teilte in einer weiteren Untersuchung die Standformel für das Jahr 1946 mit. Sie lautet in den Einheiten wie oben geschrieben:

$$U(T, 1946, \text{ber}) = + 0,06924 \cdot \sin(t - 20^h 4^m 8^s) + 0,00503 \cdot \sin 2(t - 3^h 38^m 14^s) \text{ in sec. } \quad (11)$$

wobei die Laufzeit am 0-ten Januar beginnt. Zum besseren Vergleich mit unseren und den nachfolgenden Greenwicher Formeln lautet die in dies-Einheiten transponierte Formel:

$$U(T, 1946, \text{ber}) = 0,06924 \cdot \cos \frac{2\pi}{365} (t - 31,4) + 0,00503 \cdot \cos \frac{4\pi}{365} (t + 9,6) \text{ sec. } \quad (12)$$

Bilden wir die Phasendifferenzen der einzelnen Glieder von (12) gegen die betreffenden Glieder des mittleren Standes, wie er nach (9) von der PTR für 1934–1944 gemessen wurde, dann erhalten wir für das Grundglied die Differenz  $31,4 - 15,6 = -15,8$  und für die zweite Harmonische  $9,6 - 12,6 = -3,0$  dies. Die Tendenz der positiven Phasenverschiebung des Grundgliedes ist eindeutig und bestätigt das bisher Gesagte. Im Gegensatz hierzu ist die Phasenverschiebung im zweiten Glied negativ. Dies ist auffallend, liegt aber durchaus in der Richtung des Wanderns der Phase des zweiten Gliedes bei den PTR-Messungen nach (9). Ist dies zufällig oder liegt auch hierin eine Systematik?

Während der Fertigstellung dieser Arbeit erhielten wir zusätzlich zu der obenerwähnten Korrekturabelle von Greenwich eine Veröffentlichung von H. F. FLINCH<sup>2</sup> über die Greenwicher Ergebnisse mit Quarzuhren. In ihr ist das Beobachtungsintervall von 1943–1949, das in Fig. 2 dargestellt ist, in zwei Epochen aufgelöst. Die Originalformeln lauten:

$$\begin{aligned} U(T, 1943-1947, \text{ber}) &= + 55,7 \cdot \sin n(t + 141) - 16,8 \cdot \sin 2n(t + 67) \text{ msec,} \\ U(T, 1948-1949, \text{ber}) &= + 58,3 \cdot \sin n(t + 158) - 7,1 \cdot \sin 2n(t + 48) \text{ msec.} \end{aligned} \quad (13)$$

Die Funktionen laufen ab 0-ten Januar;  $n$  ist gleich  $0,986$ ;  $t$  ist in dies gemessen. In Cosinusfunktionen und sec umgewandelt ergibt

<sup>1</sup> STOYKO, N.: C. R. Acad. Sci., Paris **230**, 514 (1950).

<sup>2</sup> FLINCH, H. F.: Month. Not. **110**, 3 (1950).

sich zum bequemerem Vergleich mit den PTR- und BIL-Formeln folgendes Bild:

$$\left. \begin{aligned} U(T, 1943-1947, \text{ber}) \\ &= -0,0557 \cdot \cos \frac{2\pi}{365} (t + 50) + 0,0168 \cdot \cos \frac{4\pi}{365} (t + 21) \text{ sec}, \\ U(T, 1948-1949, \text{ber}) \\ &= -0,0583 \cdot \cos \frac{2\pi}{365} (t + 67) + 0,0071 \cdot \cos \frac{4\pi}{365} (t + 2) \text{ sec}. \end{aligned} \right\} (14)$$

Auch diese beiden Greenwicher Formeln zeigen in sich im Grundglied eine *positive* Phasenverschiebung von 17 dies und eine *negative* im zweiten Glied mit 19 dies. Der Verlauf der Phase stimmt also mit dem überein, der zumindest seit 1938 bei den PTR-Ständen und bei dem BIL-Stand von 1946 in bezug auf die PTR-Werte beobachtet wird:

Tabelle 4. *Phasen der beiden Glieder der Standformeln.*

Institut	Epoche	Erstes Glied dies	Zweites Glied dies
PTR . . .	1934-1937	21,7	6,5
PTR . . .	1938-1941	10,5	29,3
PTR . . .	1942-1944	18,7	22,7
Greenwich .	1943-1947	50,0	21,0
BIL . . . . .	1946	31,4	9,6
Greenwich .	1948-1949	67	2

Erstes Glied positive, zweites Glied negative Phasenverschiebung.

Eine Ausnahme hiervon macht nur der Übergang von 1934-1937 zur Epoche 1938-1941 in den PTR-Formeln (9) in beiden Gliedern, und der Übergang 1934-1937 zu 1946 im zweiten Glied der BIL-Formeln (10).

In Tabelle 4 sind die Phasen noch einmal zusammengestellt, soweit sie durch Standformeln der einzelnen Institute berechnet sind; die Phasen der Gangformeln des BIL in 10 sind also weggelassen. Die Zusammenstellung läßt im großen und ganzen die positive Phasenwanderung im ersten und die negative im zweiten Glied erkennen. Aus beiden resultiert jedoch, wie in Fig. 1 bzw. 2 gezeigt ist, eine positive Verschiebung des Standmaximums.

#### VI. Zusammenfassung und Betrachtung über das Phänomen der Standverschiebung.

1. Wir glauben, die mitgeteilten Ergebnisse dahin zusammenfassen zu dürfen, daß sich in den von 1934-1949 abgelaufenen Jahren das Maximum des Erdstandes systematisch vom Anfang des Monats Juli in den früheren Jahren bis zum Mai/Juni in den letzten Jahren vorgeschoben hat, wobei die Phasenverschiebung in den beiden harmonischen Gliedern der Standformeln gegenläufig erfolgt und zwar so, daß sie im ersten Glied positiv und im zweiten Glied negativ verläuft.



Diese Tendenzen sind sowohl aus den Standformeln nach den PTR-Messungen als auch aus denen von Greenwich und dem Bureau International de L'Heure (BIL) abzulesen.

2. Die Amplituden der Stände werden für das erste Glied von den 3 Instituten nahezu im gleichen Betrag bestimmt; sie liegen zwischen 0,0764 und 0,0557 sec. Irgendeine Systematik ist nicht zu erkennen. Der PTR-Wert von 0,0764 sec für 1934–1937 dürfte etwas zu groß sein, wenngleich auch das BIL mit 0,0692 ebenfalls einmal einen größeren Wert ermittelt. *Der Mittelwert ist 0,0644 sec*, woraus sich nach dem ersten Glied nach den 3 Instituten eine Elongation des Erdstandes von 0,1288 sec berechnet.

Die Amplituden der Stände nach dem zweiten Glied sind den Beträgen nach unterschiedlicher; sie liegen zwischen 0,0029 und 0,0168 sec. Auch hier ist keine Systematik zu erkennen. *Als Mittelwert ergibt sich 0,0082 sec*. Daraus berechnet sich eine Elongation von 0,0164 sec. Infolge der Phasendifferenz zwischen erstem und zweitem Glied der Standformel lassen sich beide Elongationen nicht einfach zu einem Gesamtstand addieren, der tatsächlich zwischen 0,120 und 0,152 sec nach Fig. 2 gemessen wird.

3. Daß die Phase des Standmaximums nicht konstant ist, dürfte verständlich sein, wenn man den gesamten Effekt einer periodischen Änderung der Drehgeschwindigkeit der Erde um ihre eigene Achse auf jahreszeitliche Beeinflussung des Trägheitsmomentes der Erde zurückführt. Die Jahreszeiten schwanken in ihrem relativen Verhalten von Jahr zu Jahr etwas. Eine Schwankung des Trägheitsmomentes der Amplitude und Phase nach ist daher durchaus zu erwarten. Es wäre bei der Unvollkommenheit der Erde als starrer Körper hinsichtlich seiner Aufteilung von Land und Wasser und seiner inneren Substanz verwunderlich, wenn es anders wäre.

Die Messungen zeigen nun, daß die Schwankung der Phase mit einer gewissen Systematik behaftet ist. Daß die mit ihr verbundene Standverschiebung sich nicht ins beliebige fortsetzen kann, wenn sie als jahreszeitlicher Effekt gedeutet werden darf, ist selbstverständlich. Das Standmaximum müßte sich auch wieder nach späteren Monaten verschieben. Da Schwankungen der Trägheitsachse der Erde Schwankungen der Polbewegung nach sich ziehen, müßte der aufgezeichnete Effekt auch in den Beobachtungen der Polhöhe zum Ausdruck kommen.

# Das elektrodynamische Potential in der erweiterten phänomenologischen Theorie der Supraleitung.

Von

FRIEDRICH BECK.

Mit 4 Figuren im Text.

(Eingegangen am 16. Dezember 1950.)

Es wird durch Übertragung des von M. v. LAUE [10]<sup>1</sup> aufgestellten elektrodynamischen Potentials eines Supraleiters in die allgemeinere, nichtlineare Theorie eine Möglichkeit gewonnen, den Eindeutigkeitsbeweis für das stationäre Feld durchzuführen. Weiterhin liefert dieser Potentialausdruck die bereits aus [11] bekannte Kraftdichte und das Drehmoment in der erweiterten Theorie. Im Anhang wird eine allgemeine Formel für den Unterschied zwischen substantieller und ortsfester Änderung einer Funktion bei infinitesimaler Verrückung der Materie gegeben.

## I. Einleitung.

### *a) Die phänomenologische Theorie der Supraleitung in ihrer ursprünglichen, linearen Form.*

Für die im Jahre 1911 von KAMERLINGH-ONNES zuerst an Quecksilber entdeckte Supraleitfähigkeit von Metallen hat es lange Zeit keine befriedigende Theorie gegeben, die wenigstens phänomenologisch, ähnlich wie die MAXWELLSche Theorie des Elektromagnetismus, die experimentellen Tatsachen richtig wiedergeben konnte. Die nahelegendsten Ansätze, in den MAXWELLSchen Gleichungen die Leitfähigkeit  $\sigma$  unendlich zu setzen, bzw. die Permeabilität  $\mu = 0$  anzunehmen, konnten zwar den Feldverlauf um den im feldfreien Zustand abgekühlten Supraleiter richtig wiedergeben, versagten aber vollständig bei der Beschreibung eines im Jahre 1933 von MEISSNER und OCHSENFELD entdeckten Effektes  $I_5$ , nach dem das ungelandert durch einen Normalleiter hindurchgehende Magnetfeld bei Eintritt der Supraleitung aus dem Körper verdrängt wird. Diese als „MEISSNER-Effekt“ berühmt gewordene Feldverdrängung erlaubte es erstmalig, Supra- und Normalleiter als zwei Phasen derselben Substanz aufzufassen (Anwendbarkeit der Thermodynamik).

Die daraufhin durch F. LONDON [13] und M. v. LAUE ([7] und [8], s. auch [12]) entwickelte phänomenologische Theorie der Supraleitung

<sup>1</sup> Die Literaturhinweise beziehen sich auf das Verzeichnis am Schluß dieser Arbeit.

führt nun zwei wesentliche Ergänzungen der MAXWELLSchen Gleichungen ein. Diese werden zunächst im Außenraum sowie im Supraleiter in ihrer ursprünglichen Form beibehalten. Im LORENTZschen Maßsystem lauten sie:

$$\operatorname{rot} \mathfrak{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t}; \quad (\text{I}) \quad \operatorname{rot} \mathfrak{H} = \frac{1}{c} \left( \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t} + \mathfrak{J} \right); \quad (\text{II})$$

$$\operatorname{div} \mathfrak{B} = 0; \quad (\text{III}) \quad \operatorname{div} \mathfrak{D} = \varrho; \quad (\text{IV})$$

$$\mathfrak{D} = \varepsilon \mathfrak{E}; \quad \mathfrak{J} = \sigma \mathfrak{E}$$

außerhalb des Supraleiters;

$$\mathfrak{B} = \mu \mathfrak{H} + \mathfrak{M}. \quad (\text{V})^1$$

Im Supraleiter sei  $\varepsilon = 1$ , wie es die MAXWELLSche Theorie für metallische Leiter annimmt. Ferner setzt die LONDONSche Theorie im Supraleiter  $\mu = 1$  und, entsprechend der Erfahrung, daß kein Ferromagneticum supraleitend wird,  $\mathfrak{M} = 0$ . Die erste Ergänzung ist nun die Aufspaltung der Gesamtstromdichte  $\mathfrak{J}$  und der Ladungsdichte  $\varrho$  im Supraleiter in einen Supraleitungs- ( $\mathfrak{J}^s, \varrho^s$ ) und einen OHMSchen ( $\mathfrak{J}^0, \varrho^0$ ) Anteil, gemäß

$$\mathfrak{J} = \mathfrak{J}^0 + \mathfrak{J}^s; \quad \varrho = \varrho^0 + \varrho^s; \quad (\text{VI})$$

$$\operatorname{div} \mathfrak{J}^0 + \frac{\partial \varrho^0}{\partial t} = 0; \quad \operatorname{div} \mathfrak{J}^s + \frac{\partial \varrho^s}{\partial t} = 0. \quad (\text{VII})$$

Auch im Supraleiter soll der OHMSche Anteil des Stromes dem OHMSchen Gesetz genügen

$$\mathfrak{J}_\alpha^0 = \sum_{\beta=1}^3 \sigma_{\alpha\beta} \mathfrak{E}_\beta. \quad (\text{VIII})^2$$

Zum anderen werden die Feldgleichungen im Supraleiter ergänzt durch

$$\frac{\partial \lambda \mathfrak{J}^s}{\partial t} = \mathfrak{E}, \quad (\text{IX})$$

$$c \cdot \operatorname{rot} \lambda \mathfrak{J}^s = -\mathfrak{H}. \quad (\text{X})$$

(X) ist nicht unabhängig von (IX), durch Anwendung der Operation  $\operatorname{rot}$  auf Gl. (IX) folgt im Hinblick auf (I) durch Integration nach der Zeit

$$c \cdot \operatorname{rot} \lambda \mathfrak{J}^s + \mathfrak{H} = \text{const } (x, y, z). \quad (\text{X}')$$

Das Verschwinden der Konstanten auf der rechten Seite ist gleichbedeutend mit der Existenzmöglichkeit eines Zustandes ohne Strom und Feld, was physikalisch selbstverständlich ist, wurde aber auch von

<sup>1</sup> Die Verknüpfung zwischen  $\mathfrak{B}$  und  $\mathfrak{H}$  werde im folgenden immer durch den linearen Ansatz in (V) vermittelt.

<sup>2</sup> Die Leitfähigkeit ist im allgemeinen ein Tensor zweiter Stufe, der skalare Fall für kubische Kristalle ist in dem Ansatz (VIII) enthalten.

F. LONDON als notwendig zur Beschreibung des MEISSNER-Effektes erkannt. Die LONDONSche Konstante  $\lambda$  ist temperaturabhängig und geht bei Annäherung an den Sprungpunkt gegen Unendlich. Gl. (IX) stellt eine „Beschleunigungsgleichung“ dar und wurde mit einem speziellen Wert von  $\lambda$  durch Behandlung der Supraleitungselektronen als freie, klassische Teilchen unter Einwirkung des elektrischen Feldes schon 1933 von R. BECKER, G. HELLER und F. SAUTER [1] hergeleitet.

Es sei hier noch erwähnt, daß die Gl. (IX) und (X) auf ein Spannungssystem führen, das in Verbindung mit dem MAXWELLSchen Spannungstensor die alte Frage beantwortet, warum der dicht unter der Oberfläche eines Supraleiters fließende Suprastrom nicht durch die LORENTZ-Kraft in das Innere des Leiters hineingedrückt wird (s. [2], § 13). Dies ist die stärkste Stütze für die Ansätze (IX) und (X).

M. v. LAUE [9] stellte dem Suprastrom  $\mathfrak{S}$  einen neuen Vektor, den Supraimpuls  $\mathfrak{G}$ , gegenüber, der die LONDONSchen Gleichungen unabhängig von  $\lambda$  macht und definiert ist durch

$$\frac{\partial \mathfrak{G}}{\partial t} = \mathfrak{E}, \quad (\text{IXa})$$

$$c \cdot \text{rot } \mathfrak{G} = -\mathfrak{H}. \quad (\text{Xa})$$

Zu dieser neuen Form der LONDONSchen Gleichungen muß dann natürlich, um sie zusammen mit den MAXWELLSchen Gleichungen anwenden zu können, noch eine Verknüpfung zwischen  $\mathfrak{G}$  und  $\mathfrak{S}$  hinzutreten, die für den ursprünglichen, skalar linearen Ansatz die Form hat

$$\mathfrak{G} = \lambda \cdot \mathfrak{S}. \quad (\text{XI})$$

M. v. LAUE [9] hat jedoch gezeigt, daß für einen beliebigen Kristall aus einer Klasse, in der bisher Supraleitfähigkeit nachgewiesen wurde, der lineare Zusammenhang durch einen symmetrischen Tensor zweiter Stufe vermittelt wird:

$$\mathfrak{G}_\alpha = \sum_{\beta=1}^3 \lambda_{\alpha\beta} \mathfrak{S}_\beta; \quad (\lambda_{\alpha\beta} = \lambda_{\beta\alpha}). \quad (\text{XIa})$$

Die Ergänzungsgleichungen (IXa) und (Xa) sind linear in  $\mathfrak{G}$ ,  $\mathfrak{E}$ , und  $\mathfrak{H}$  und ergeben zusammen mit den MAXWELLSchen Gleichungen sowie der Verknüpfung (XI) bzw. (XIa) ein System linearer Differentialgleichungen für die Feldvektoren. Zum Unterschied zu der im folgenden behandelten Erweiterung werde daher die bisher dargelegte Theorie, die die Ansätze (XI) bzw. (XIa) verwendet, kurz „lineare Theorie“ genannt.

### b) Die nichtlineare Erweiterung der Theorie.

Die atomare Theorie der Supraleitung, in der Form, in der sie von W. HEISENBERG [3, 4] seit 1946 entwickelt wurde, führt auf eine



maximale Dichte des Suprastromes, die nicht überschritten werden kann und von der Temperatur abhängt. Die Gleichungen der linearen Theorie können selbstverständlich eine solche Maximalstromdichte nicht liefern, da  $\mathfrak{G}$  bei Vorhandensein eines elektrischen Feldes beliebig wachsen kann und damit gemäß (XI), (XIa) auch  $\mathfrak{J}^i$ . H. KOPPE ([5] und [6]) wies gelegentlich einer Untersuchung des elektrodynamischen Verhaltens eines Supraleiters nach der HEISENBERGSchen Theorie darauf hin, daß man dem geforderten Verhalten unter Beibehaltung der LONDONSchen Gleichungen durch Änderung des Zusammenhanges zwischen  $\mathfrak{G}$  und  $\mathfrak{J}^i$  Rechnung tragen kann. Setzt man nach KOPPE

$$\mathfrak{G} = \lambda \cdot \varphi \left( \frac{\mathfrak{J}^i}{I_m} \right) \cdot \mathfrak{J}^i; \quad \varphi(0) = 1, \quad \varphi(1) = \infty, \quad (1.1)$$

wobei  $I_m$  die Maximalstromdichte bedeutet, so kann in der Tat, wie ein Blick auf (IXa) zeigt,  $I_m$  nur asymptotisch erreicht werden. Die Differentialgleichungen (I) bis (IV), (IXa) und (Xa) verlieren dadurch allerdings ihren linearen Charakter.

M. v. LAUE ([II], s. auch [I2], § 20) gab daraufhin eine ganz allgemeine nichtlineare Erweiterung der Theorie. Es ergab sich, daß ohne spezielle Annahme über die Funktion  $\mathfrak{G} = \mathfrak{G}(\mathfrak{J}^i)$  die wichtigsten Ergebnisse der linearen Theorie, zumindest qualitativ, auch in der nicht-linearen Form erhalten bleiben. Für den Zusammenhang zwischen  $\mathfrak{G}$  und  $\mathfrak{J}^i$  sind dabei nur ganz wenige, teilweise selbstverständliche Einschränkungen zu machen:

1. Dieser Zusammenhang soll umkehrbar eindeutig sein.
2. Gleichzeitiger Zeichenwechsel:

$$\mathfrak{G}(-\mathfrak{J}^i) = -\mathfrak{G}(\mathfrak{J}^i). \quad (1.2)$$

3. Für schwache Ströme soll die Funktion  $\mathfrak{G} = \mathfrak{G}(\mathfrak{J}^i)$  in die lineare Beziehung (XI) bzw. (XIa) übergehen.

4.  $|\mathfrak{J}^i|$  und  $|\mathfrak{G}|$  sollen bei gegebener Richtung von  $\mathfrak{J}^i$  gleichzeitig zunehmen.

5. Bei jeder Änderung von  $\mathfrak{J}^i$  soll die entsprechende Änderung von  $\mathfrak{G}$  so erfolgen, daß

$$(\delta \mathfrak{J}^i, \delta \mathfrak{G}) > 0 \quad (1.3)$$

ist. (1.3) überträgt sich analog auf die endlichen Vektoren  $\mathfrak{J}^i$  und  $\mathfrak{G}$ , die dann stets einen spitzen Winkel miteinander bilden:

$$(\mathfrak{J}^i, \mathfrak{G}) > 0, \quad (1.3a)$$

6. Es muß die Bedingung erfüllt sein:

$$\frac{\partial \mathfrak{J}_\alpha^i}{\partial \mathfrak{G}_\beta} = \frac{\partial \mathfrak{J}_\beta^i}{\partial \mathfrak{G}_\alpha}; \quad (\alpha, \beta = 1, 2, 3). \quad (1.4)^1$$

<sup>1</sup> Siehe Abschnitt Ic.

Insbesondere hat M. v. LAUE ([11], s. auch [12], S. 110ff.) auch für die erweiterte Theorie einen Spannungstensor angeben können, der zusammen mit den MAXWELLSchen Spannungen im stationären Zustand keine resultierende Kraft auf das Innere des homogenen Supraleiters liefert. Diese wichtige Stütze der Theorie bleibt also im Fall der Nichtlinearität erhalten.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Übertragung einiger allgemeiner Sätze über das stationäre Feld in die erweiterte Form der phänomenologischen Theorie, die den Zusammenhang zwischen Supraimpuls und -stromdichte weitgehend offen läßt.

c) *Der Energiesatz in der linearen und der nichtlinearen Theorie*  
(s. auch [12], § 5 und § 20).

Da die Abschnitte II und III aufs engste mit energetischen Betrachtungen zusammenhängen, sei hier kurz der Energiesatz abgeleitet.

Skalare Multiplikation von (I) mit  $-\mathfrak{H}$  und (II) mit  $\mathfrak{E}$  ergibt nach Addition zusammen mit der Rechnungsregel

$$(\mathfrak{P}, \text{rot } \mathfrak{D}) - (\mathfrak{D}, \text{rot } \mathfrak{P}) = \text{div } [\mathfrak{D}, \mathfrak{P}] \quad (1.5)$$

die Gleichung

$$-c \text{div } [\mathfrak{E}, \mathfrak{H}] = (\mathfrak{E}, \frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t}) + (\mathfrak{H}, \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t}) + (\mathfrak{E}, \mathfrak{J}) \quad (1.6)$$

Wegen (V) wird hieraus für den Raum außerhalb des Supraleiters ( $\partial \mathfrak{M} / \partial t = 0$ ):

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{c}{2} \mathfrak{E}^2 + \frac{\mu}{2} \mathfrak{H}^2 \right\} + \sigma \mathfrak{E}^2 + c \text{div } [\mathfrak{E}, \mathfrak{H}] = 0.$$

Für das Innere des Supraleiters ergibt sich dagegen mit (VI) ( $\sigma = \mu = 1$ )

$$-c \text{div } [\mathfrak{E}, \mathfrak{H}] = (\mathfrak{E}, \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t}) + (\mathfrak{H}, \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t}) + (\mathfrak{E}, \mathfrak{J}^0) + (\mathfrak{E}, \mathfrak{J}) \quad (1.8)$$

oder mit (VIII), (IXa) und (XI) bzw. (XIa) (linearer Fall):

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{1}{2} \mathfrak{E}^2 + \frac{1}{2} \mathfrak{H}^2 + \frac{1}{2} (\mathfrak{J}^l, \mathfrak{G}) \right\} + \sum_i \sum_j \sigma_{ij} \mathfrak{E}_i \mathfrak{E}_j + c \text{div } [\mathfrak{E}, \mathfrak{H}] = 0. \quad (1.9)$$

Zur elektrischen und magnetischen Feldenergie tritt die Supraleitungsenergiedichte  $\frac{1}{2} (\mathfrak{J}^l, \mathfrak{G})$  hinzu.

Im Fall der erweiterten Theorie wird aus dem letzten Term auf der rechten Seite von (1.8) mit (IXa):

$$(\mathfrak{E}, \mathfrak{J}^l) = \left( \mathfrak{J}^l, \frac{\partial \mathfrak{G}}{\partial t} \right) = \frac{\partial}{\partial t} \int_{t_0}^t \left( \mathfrak{J}^l, \frac{\partial \mathfrak{G}}{\partial \tau} \right) d\tau \dagger.$$

†  $\mathfrak{J}^l$  und  $\mathfrak{g}$  sind hier als Integrationsvariable aufzufassen, zwischen denen derselbe Zusammenhang wie zwischen  $\mathfrak{J}^l$  und  $\mathfrak{G}$  besteht.  $\mathfrak{J}^l(t) = \mathfrak{J}^l$ ;  $\mathfrak{g}(t) = \mathfrak{G}$ .

Als Supraleitungsenergiedichte ergibt sich damit

$$W^l = \int_{t_0}^t \left( i^l, \frac{\partial g}{\partial \tau} \right) d\tau, \quad (1.10)$$

wenn  $t_0$  der Wert Null der Strömung entspricht. Es ist zu fordern, daß  $W^l$  nur von dem zur Zeit  $t$  herrschenden Wert von  $g$  abhängt, d. h.

$$W^l = \int_0^g (i^l, dg) \quad (1.11)$$

muß unabhängig vom Weg im Raum der  $g_x$  sein. Notwendig und hinreichend dafür ist die Bedingung

$$\frac{\partial \mathfrak{S}_\alpha^l}{\partial g_\beta} = \frac{\partial \mathfrak{S}_\beta^l}{\partial g_\alpha}.$$

Dies ist Bedingung 6 [Gl. (1.4)] von Ia. Damit wird der Energiesatz in der erweiterten Theorie:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{1}{2} \mathfrak{E}^2 + \frac{1}{2} \mathfrak{H}^2 + \int_0^g (i^l, dg) \right\} - \sum_\alpha \sum_\beta \sigma_{\alpha\beta} \mathfrak{E}_\beta (\mathfrak{E}_\alpha + c \cdot \text{div} [\mathfrak{E}, \mathfrak{H}]) = 0. \quad (1.12)$$

## II. Der Eindeutigkeitssatz für das stationäre Feld in der nichtlinearen Theorie.

In der MAXWELLSchen Theorie der Normalleiter läßt sich das stationäre elektromagnetische Feld in zwei Abschnitten berechnen. Zunächst ergibt sich aus der Elektrostatik eindeutig die Stromverteilung im Leiter und bei Kenntnis dieser läßt sich aus den Stromdichten eindeutig das zugehörige Magnetfeld ermitteln. Eine solche Aufspaltung ist beim Supraleiter nicht möglich, denn einerseits bedingt ein an den Supraleiter herangebrachtes stationäres Magnetfeld bereits einen Strom in diesem, während ihrerseits die Stromverteilung wieder auf das Magnetfeld zurückwirkt. Es ist daher für die Theorie der Supraleitung von besonderer Wichtigkeit, die Frage zu beantworten: Ist durch die gegebenen äußeren Bedingungen das stationäre Feld im Supraleiter eindeutig bestimmt oder nicht? Als solche kommen in Betracht die im Außenraum vorhandenen OHMSchen Ströme, die permanenten Magnete und die bei einem  $n$ -fach zusammenhängenden Supraleiter vorhandenen  $n - 1$  Ringperioden, die den  $n - 1$  möglichen Dauerströmen<sup>1</sup> Rechnung tragen.

Die Definition der Ringperiode  $S_c$  ergibt sich aus einer Umformung der Gl. (Xa). Führt man das aus der MAXWELLSchen Theorie bekannte

<sup>1</sup> Eine ausführliche Darstellung der Theorie der Dauerströme, in der der Begriff der Ringperiode eingehend erläutert wird, findet sich in [12], § 12.

Vektorpotential  $\mathfrak{A}$  gemäß der Gleichung

$$\mathfrak{B} = \text{rot } \mathfrak{A}, \quad (2.1)$$

die sich im Supraleiter zu

$$\mathfrak{G} = \text{rot } \mathfrak{A} \quad (2.2)$$

vereinfacht, ein, so wird aus (Xa)

$$\text{rot } (c \mathfrak{G} + \mathfrak{A}) = 0.$$

Integration ergibt

$$c \mathfrak{G} + \mathfrak{A} = \text{grad } \Psi. \quad (2.3)$$

Der hier eingeführte Skalar  $\Psi$  heißt das Supraleitungspotential und ist, da (2.3) nur im Innern des Supraleiters gilt, auch nur in diesem Bereich definiert. Die Ringperiode  $S_C$  ist das Linienintegral dieser Gleichung über eine geschlossene, vollständig im Supraleiter verlaufende Kurve  $C$ :

$$S_C = \oint_C \text{grad}_s \Psi ds = \oint_C (c \mathfrak{G}_s + \mathfrak{A}_s) ds = c \oint_C \mathfrak{G}_s ds + \int_{F_C} \mathfrak{B}_n d\sigma. \quad (2.4)$$

$F_C$  ist eine beliebige, von der Kurve  $C$  berandete Fläche.  $S_C$  ist im einfach zusammenhängenden Supraleiter immer Null, da wegen  $\text{rot grad} \equiv 0$  das nach dem STOKESSchen Satz umgeformte Linienintegral verschwindet, ebenfalls im zweifach zusammenhängenden (ringförmigen) Körper für Kurven erster Art. Für Kurven zweiter Art darf jedoch die Umformung in ein Flächenintegral nicht vorgenommen werden, da die von  $C$  berandete Fläche notwendig teilweise außerhalb des Supraleiters verläuft.  $S_C$  kann daher in diesem Fall einen von Null verschiedenen Wert haben, der aber für alle Kurven zweiter Art der gleiche ist. Entsprechendes gilt für den  $n$ -fach zusammenhängenden Körper, im folgenden soll jedoch der Einfachheit halber immer nur vom höchstens zweifach zusammenhängenden die Rede sein, da die Verallgemeinerung keinerlei Schwierigkeiten macht.

Durch Differentiation von (2.3) nach der Zeit kann man noch einen wichtigen Satz über die Ringperiode ableiten. Das dem Vektorpotential  $\mathfrak{A}$  entsprechende elektrische Potential  $\Phi$  ist definiert durch

$$\mathfrak{E} = - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t} - \text{grad } \Phi. \quad (2.5)$$

Folglich ergibt (2.3) unter Zuhilfenahme von (IXa) und (2.5)

$$-c \text{grad } \Phi = \text{grad } \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

und da  $\Phi$  im ganzen Raum existiert und daher eindeutig ist, ergibt Integration über die im Supraleiter verlaufende Kurve  $C$

$$\frac{d}{dt} \left\{ \oint_C \text{grad}_s \Psi ds \right\} = \frac{d S_C}{dt} = 0. \quad (2.6)$$



Die Ringperiode  $S_C$  ist unveränderlich solange der Körper supraleitend bleibt. Da sie durch (2.4) mit dem bei Eintritt der Supraleitung durch eine eventuell vorhandene ringförmige Bohrung hindurchtretenden Feldfluß verknüpft ist, stellt die Ringperiode eine in gewissen Grenzen frei wählbare äußere Bedingung im oben angegebenen Sinne dar.

Von Gl. (2.3) ausgehend hat M. v. LAUE ([12], S. 57 ff.) unter den Voraussetzungen, daß das Feld stationär ist und dem Supraleiter kein Strom zugeführt wird, die folgende Gleichung abgeleitet:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2} \int_{(s)} (\mathfrak{F}', \mathfrak{G}) d\tau + \frac{1}{2} \int_{(r)} \mu \mathfrak{H}^2 d\tau = \frac{1}{2c} \left\{ S_C I' + \int_{(e)} (\mathfrak{M}, \mathfrak{S}^0) d\tau \right\} - \\ - \frac{1}{2} \int_{(p)} (\mathfrak{G}, \mathfrak{M}) d\tau, \end{aligned} \right\} \quad (2.7)^1$$

und daran anknüpfend den Eindeutigkeitssatz der linearen Theorie ausgesprochen: „Die Ringperiode  $S_C$ , sowie die OHMSchen Ströme und die permanenten Magnete bestimmen das Magnetfeld und die Supraströmung eindeutig.“ Denn nimmt man zwei verschiedene, darin übereinstimmende Felder an, so verschwindet für das Differenzfeld, das ebenfalls den Gleichungen der linearen Theorie genügt, die rechte Seite von (2.7). Die linke Seite stellt aber die gesamte Feldenergie des stationären Feldes dar und ist notwendig positiv und nur dann Null, wenn überall  $\mathfrak{F}'$  und  $\mathfrak{H}$  Null sind, das Differenzfeld also verschwindet. Der Beweis läßt sich auch auf den Fall ausdehnen, daß dem Supraleiter ein Strom zugeführt wird (s. [12], S. 60 ff.).

In die nichtlineare Theorie kann der Beweis der Eindeutigkeit in dieser Form nicht übertragen werden, denn die Differenz zweier Lösungen stellt hier nicht wieder eine Lösung dar. Die Ableitung von Gl. (2.7) macht zwar nur von den beiden im stationären Fall das Feld beschreibenden Grundgleichungen

$$c \operatorname{rot} \mathfrak{G} = -\mathfrak{H},$$

$$\operatorname{rot} \mathfrak{H} = \frac{1}{c} \mathfrak{F}'$$

und nicht von dem Zusammenhang zwischen  $\mathfrak{G}$  und  $\mathfrak{F}'$  Gebrauch. Sie ist daher *formal* auch noch für die Differenz zweier Lösungen  $\mathfrak{G}_1, \mathfrak{F}'_1, \mathfrak{H}_1; \mathfrak{G}_2, \mathfrak{F}'_2, \mathfrak{H}_2$  gültig, da diese Differenz ebenfalls die beiden Grundgleichungen befriedigt. Aber das Produkt

$$(\mathfrak{F}'_1 - \mathfrak{F}'_2, \mathfrak{G}_1 - \mathfrak{G}_2)$$

ist nicht mehr notwendig positiv, falls  $(\mathfrak{F}'_1, \mathfrak{G}_1)$  und  $(\mathfrak{F}'_2, \mathfrak{G}_2)$  einzeln der Forderung (1.3 a) genügen. Lediglich für den Fall, daß  $\mathfrak{F}'$  und  $\mathfrak{G}$

<sup>1</sup> Dort mit (12.21) bezeichnet.  $|I|$  ist die Stärke des Stromes im Ring.

gleiche Richtung haben, ist (1.3 a) auch noch für das Differenzfeld erfüllt, so daß der Beweis für diesen speziellen Fall übernommen werden kann.

Für die allgemeine Form des Beweises soll jedoch ein ganz anderer Weg eingeschlagen werden. In fast allen Gebieten der Physik gibt es Verknüpfungen den Zustand charakterisierender Größen, die für alle wirklichen Zustände bei Einhalten gewisser Nebenbedingungen zum Minimum werden. Solche Ausdrücke werden meist als Potentiale bezeichnet. Gelingt es, für das Feld des Supraleiters ein solches zu finden und zu zeigen, daß es eindeutig von den äußeren Bedingungen abhängt (Ringperiode, OHMSche Ströme und permanente Magnete), so ist die Eindeutigkeit erwiesen<sup>1</sup>. Es wird behauptet, daß der Ausdruck

$$V = \int_{(r)} \left\{ \int_0^{\mathfrak{G}} (i', dg) + \frac{1}{2} \mu \mathfrak{H}^2 - \frac{1}{c} (\mathfrak{A}, \mathfrak{H}^0) \right\} d\tau \quad (2.8)$$

dies leistet. Er enthält die gesamte freie Feldenergie, die im stationären Fall auftritt (s. Gl. (1.12)), denn wegen Grundgleichung (IXa) ist in diesem Fall  $\mathfrak{G} = 0$ . Daneben tritt noch ein Glied auf, das der Konstanz der OHMSchen Ströme Rechnung trägt.

Zunächst führen wir drei Umformungen durch. Durch partielle Integration erhält man

$$W' = \int_0^{\mathfrak{G}} (i', dg) = (\mathfrak{G}, \mathfrak{H}') - \int_0^{\mathfrak{H}'} (g, di'). \quad (2.9)$$

Ferner ergibt sich nach dem Ansatz (V) und (2.1)

$$\mathfrak{B} = \mu \mathfrak{H} + \mathfrak{M} = \text{rot } \mathfrak{A}$$

und nach skalarer Multiplikation mit  $\mathfrak{H}$

$$\int_{(r)} (\mathfrak{B}, \mathfrak{H}) d\tau = \int_{(r)} \{ \mu \mathfrak{H}^2 + (\mathfrak{M}, \mathfrak{H}) \} d\tau = \int_{(r)} (\text{rot } \mathfrak{A}, \mathfrak{H}) d\tau.$$

Wegen der Rechnungsregel (1.5) und Gl. (II) ist

$$\begin{aligned} \int_{(r)} (\text{rot } \mathfrak{A}, \mathfrak{H}) d\tau &= \int_{(r)} (\mathfrak{A}, \text{rot } \mathfrak{H}) d\tau + \int_{(r)} \text{div} [\mathfrak{A}, \mathfrak{H}] d\tau \\ &= \frac{1}{c} \int_{(r)} (\mathfrak{A}, \mathfrak{H}^0 + \mathfrak{H}') d\tau - \int_0^{\mathfrak{H}'} (\mathfrak{A}, \mathfrak{H})_n d\sigma. \end{aligned}$$

Das Oberflächenintegral kann über die unendlich große Kugel erstreckt werden, da die Tangentialkomponenten von  $\mathfrak{A}$  und  $\mathfrak{H}$  und somit auch die Normalkomponente  $[\mathfrak{A}, \mathfrak{H}]_n$  stetig sind und verschwindet daher, da

<sup>1</sup> Die Anwendung eines Minimalprinzips in der Theorie der Supraleitung findet sich erstmalig in [2]. E. COOK zeigt dort mit dessen Hilfe, daß die Konstante in (X') notwendig verschwindet.

sich allein schon  $\mathfrak{H}$  im Unendlichen wie  $R^{-3}$  verhält. Damit wird

$$\int_{(r)} \{ \mu \mathfrak{H}^2 + (\mathfrak{M}, \mathfrak{H}) \} d\tau = \frac{1}{c} \int_{(r)} (\mathfrak{A}, \mathfrak{H}^0 + \mathfrak{H}^i) d\tau \quad (2.10)$$

und

$$- \frac{1}{c} \int_{(e)} (\mathfrak{A}, \mathfrak{H}^0) d\tau = \int_{(e)} \left\{ \frac{1}{c} (\mathfrak{A}, \mathfrak{H}^i) - \mu \mathfrak{H}^2 - (\mathfrak{M}, \mathfrak{H}) \right\} d\tau. \quad (2.11)$$

Aus  $V$  wird mit (2.9) und (2.11)

$$V = \int_{(r)} \left\{ (\mathfrak{G}, \mathfrak{H}) - \int_0^{\mathfrak{H}^i} (\mathfrak{g}, d\mathfrak{i}) + \frac{1}{c} (\mathfrak{A}, \mathfrak{H}^i) - \frac{1}{2} \mu \mathfrak{H}^2 - (\mathfrak{M}, \mathfrak{H}) \right\} d\tau$$

und schließlich noch mit Grundgleichung (Xa)

$$V = \int_{(r)} \left\{ \frac{1}{c} (\mathfrak{H}^i, \text{grad } \Psi) - \int_0^{\mathfrak{H}^i} (\mathfrak{g}, d\mathfrak{i}) - \frac{1}{2} \mu \mathfrak{H}^2 - (\mathfrak{M}, \mathfrak{H}) \right\} d\tau. \quad (2.12)$$

Jetzt ist zu zeigen, daß  $V$  für eine Feldverteilung, die den Grundgleichungen genügt, zum Minimum wird. Das bedeutet nach den Regeln der Variationsrechnung

$$\delta V = 0$$

bei Variation von  $\mathfrak{H}^i$ ,  $\text{grad } \Psi$  und  $\mathfrak{H}$  unter den Nebenbedingungen

$$\text{rot } \mathfrak{H} - \frac{1}{c} (\mathfrak{H}^0 + \mathfrak{H}^i) = 0, \quad (2.13)$$

$$S_C = \text{const}; \quad \mathfrak{M} = \text{const}; \quad \mathfrak{H}^0 = \text{const}. \quad (2.14)$$

Multipliziert man Gl. (2.13) skalar mit  $\mathfrak{A}$  als LAGRANGE-Multiplikator und fügt sie dem zu variierenden Integranden bei, so wird dieser

$$\mathfrak{Q} = \frac{1}{c} (\mathfrak{H}^i, \text{grad } \Psi) - \frac{1}{2} \mu \mathfrak{H}^2 - (\mathfrak{M}, \mathfrak{H}) - \int_0^{\mathfrak{H}^i} (\mathfrak{g}, d\mathfrak{i}) + \left. \begin{aligned} &+ \left( \mathfrak{A}, \text{rot } \mathfrak{H} - \frac{1}{c} (\mathfrak{H}^0 + \mathfrak{H}^i) \right). \end{aligned} \right\} \quad (2.15)$$

Bei Variation der drei oben angegebenen Größen ergibt sich

$$\delta \mathfrak{Q} = \frac{1}{c} (\text{grad } \Psi, \delta \mathfrak{H}^i) + \frac{1}{c} (\mathfrak{H}^i, \delta \text{grad } \Psi) - \mu (\mathfrak{H}, \delta \mathfrak{H}) - \left. \begin{aligned} & - (\mathfrak{M}, \delta \mathfrak{H}) - (\mathfrak{G}, \delta \mathfrak{H}^i) + (\mathfrak{A}, \text{rot } \delta \mathfrak{H}) - \frac{1}{c} (\mathfrak{A}, \delta \mathfrak{H}^i). \end{aligned} \right\} \quad (2.16)^1$$

<sup>1</sup> Die Variation von  $\text{grad } \Psi$  ist nicht unabhängig von  $\delta \mathfrak{H}^i$  und  $\delta \mathfrak{H}$ , jedoch wird sich zeigen, daß das Glied mit  $\delta \text{grad } \Psi$  für sich allein verschwindet.

Anwendung der Vektorgleichung (1.5) auf den Term  $(\mathfrak{A}, \operatorname{rot} \delta \mathfrak{H})$  und Einsetzen von  $\delta \mathfrak{Q}$  in das Volumenintegral führt auf

$$\delta V = \int_{(\tau)} \left\{ \left( \frac{1}{c} \operatorname{grad} \Psi - \mathfrak{B} - \frac{1}{c} \mathfrak{A}_1, \delta \mathfrak{H} \right) + \left( \operatorname{rot} \mathfrak{A} - \mu \mathfrak{H} - \mathfrak{M}, \delta \mathfrak{H} \right) + \right. \\ \left. + \frac{1}{c} (\mathfrak{H}^l, \delta \operatorname{grad} \Psi) \right\} d\tau + \int_{(0)} [\mathfrak{A}, \mathfrak{H}]_n d\sigma. \quad (2.17)$$

Das Oberflächenintegral verschwindet aus dem bei Ableitung von (2.10) angegebenen Grund. Wegen der vorausgesetzten Gültigkeit der Gleichungen

$$\begin{aligned} c(\mathfrak{B} + \mathfrak{A}) &= \operatorname{grad} \Psi \\ \mu \mathfrak{H} + \mathfrak{M} &= \mathfrak{B} = \operatorname{rot} \mathfrak{A} \end{aligned}$$

werden die beiden ersten Terme Null und es bleibt

$$\delta V = \frac{1}{c} \int_{(s)} (\mathfrak{H}^l, \delta \operatorname{grad} \Psi) d\tau. \quad (2.18)$$

(Der Index  $s$  am Volumenintegral deutet an, daß sich die Integration nur über den Supraleiter erstreckt.) Nach der Rechnungsregel

$$(\mathfrak{H}^l, \operatorname{grad} \delta \Psi) = \operatorname{div} (\delta \Psi \cdot \mathfrak{H}^l) - \delta \Psi \operatorname{div} \mathfrak{H}^l$$

läßt sich das Integral in (2.18) umwandeln. Beachtet man noch, daß im stationären Zustand nach Grundgleichung VII)  $\operatorname{div} \mathfrak{H}^l = 0$  ist und wendet den GAUSSschen Satz an, so wird

$$\frac{1}{c} \int_{(s)} (\mathfrak{H}^l, \operatorname{grad} \delta \Psi) d\tau = - \frac{1}{c} \int_{(0_s)} \delta \Psi \cdot \mathfrak{H}_n^l d\sigma.$$

$\mathfrak{H}_n^l$  ist unter der Voraussetzung, daß dem Supraleiter kein Strom zugeführt wird, auf der Oberfläche Null, es bleibt also nur der Anteil der bei Anwendung des GAUSSschen Satzes auf mehrfach zusammenhängende Raumteile anzubringenden Querschnitte. Bei einem zweifach zusammenhängenden Körper ist dieser Anteil

$$- \frac{1}{c} \int_{(0_s)} \delta \Psi \cdot \mathfrak{H}_n^l d\sigma = - \frac{1}{c} (\delta \Psi_1 - \delta \Psi_2) \int_{(Q)} \mathfrak{H}_{n_1}^l d\sigma.$$

$Q$  ist der anzubringende Querschnitt,  $\delta \Psi_1$  und  $\delta \Psi_2$  sind die Werte von  $\delta \Psi$  zu beiden Seiten des Schnittfutters (s. Fig. 1). Nun ist allgemein

$$\Psi_2 - \Psi_1 = \int_1^2 \operatorname{grad}_s \Psi ds = S_C.$$

Setzt man noch

$$\int_{(Q)} \mathfrak{H}_{n_1}^l d\sigma = I, \quad (2.19)$$



dessen Betrag die Stärke des Ringstromes angibt, so wird

$$\frac{1}{c} \int_{(s)} (\mathfrak{S}^l, \text{grad } \delta \Psi) d\tau = \frac{1}{c} \delta S_C \cdot I^l \quad (2.20)^1$$

und da  $S_C$  nicht variiert werden soll [s. (2.14)], verschwindet auch dieser Anteil. Somit ist tatsächlich

$$\delta V = 0$$

falls die Feldgleichungen erfüllt sind.

Es ist nun noch zu untersuchen, ob dieser stationäre Wert von  $V$  tatsächlich ein Minimum ist. Zu diesem Zweck betrachten wir die Änderung von  $V$  in der Umgebung des Extremums bei einer vollständig freien Variation der Feldgrößen. Dabei wird sich zeigen, daß das Potential in der ursprünglichen, in (2.8) gegebenen Form notwendig zunimmt, das Extremum also ein echtes Minimum ist. Die Form (2.12) ist aus (2.8) durch Umformungen unter Benutzung der Feldgleichungen hervorgegangen, stimmt also mit (2.8) nur dann überein, wenn diese erfüllt sind. Daher wird das Potential in der Form (2.12) bei einer Variation, die an keine Nebenbedingungen gebunden ist, also auch die Feldgleichungen verletzen kann, in der Umgebung des stationären Wertes nicht notwendig zunehmen und stellt demnach kein echtes Minimum dar. Da für den folgenden Beweis des Eindeutigkeitssatzes jedoch nur eine Variation verwandt wird, die die Grundgleichungen nicht verletzt, stimmt (2.12) mit (2.8) überein, und es können die Aussagen, die an (2.8) über die zweite Variation gewonnen werden, in diesem Fall auf (2.12) übertragen werden.

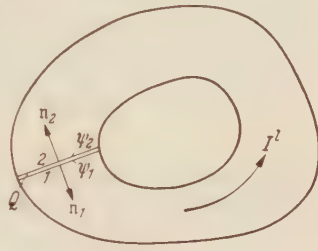


Fig. 1.

Aus Gl. (2.8) folgt ( $\mathfrak{S}^0$  wird nicht variiert!):

$$\delta^2 V = V\{\mathfrak{G} + \delta \mathfrak{G}, \mathfrak{H} + \delta \mathfrak{H}, \mathfrak{A} + \delta \mathfrak{A}\} - V\{\mathfrak{G}, \mathfrak{H}, \mathfrak{A}\}.$$

Aufspalten in die drei Summanden von (2.8) ergibt:

$$\begin{aligned} \delta^2 V_1 &= \int_{(s)} \left\{ \int_0^{\mathfrak{G} + \delta \mathfrak{G}} (i^l, d\mathfrak{g}) - \int_0^{\mathfrak{G}} (i^l, d\mathfrak{g}) \right\} d\tau \\ &= \int_{(s)} \int_{\mathfrak{G}}^{\mathfrak{G} + \delta \mathfrak{G}} (i^l, d\mathfrak{g}) d\tau = \int_{(s)} (\mathfrak{S}^l, \delta \mathfrak{G}) d\tau + \frac{1}{2} \int_{(s)} (\delta \mathfrak{G}, \delta \mathfrak{S}^l) d\tau \end{aligned}$$

<sup>1</sup> Diese Gleichung gilt natürlich ganz allgemein, also auch für endliches  $\Psi$

bei Entwicklung des Integrals bis zu Gliedern, die von zweiter Ordnung klein sind.

$$\begin{aligned}\delta^2 V_1 &= \delta V_1 + \frac{1}{2} \int_{(s)} (\delta \mathfrak{G}, \delta \mathfrak{H}^i) d\tau, \\ \delta^2 V_2 &= \int_{(r)} \left\{ \frac{1}{2} \mu (\tilde{\mathfrak{N}} - \delta \tilde{\mathfrak{N}})^2 - \frac{1}{2} \mu \tilde{\mathfrak{H}}^2 \right\} d\tau = \delta V_2 - \int_{(r)} \frac{1}{2} \mu (\delta \tilde{\mathfrak{N}})^2 d\tau, \\ \delta^2 V_3 &= \int_{(e)} \left\{ -\frac{1}{c} (\mathfrak{A} + \delta \mathfrak{A}, \mathfrak{H}^0) + \frac{1}{c} (\mathfrak{A}, \mathfrak{H}^0) \right\} d\tau = \delta V_3.\end{aligned}$$

Aufsummieren ergibt

$$\delta^2 V = \sum_{i=1}^3 \delta^2 V_i = \delta V + \int_{(r)} \left\{ \frac{1}{2} (\delta \mathfrak{G}, \delta \mathfrak{H}^i) + \frac{1}{2} \mu (\delta \tilde{\mathfrak{N}})^2 \right\} d\tau.$$

Dieser Ausdruck ist notwendig positiv, denn  $\delta V$  ist Null und wegen Voraussetzung 5, S. 249 ist

$$(\delta \mathfrak{G}, \delta \mathfrak{H}^i) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{\partial \mathfrak{G}_{\alpha}}{\partial \mathfrak{H}_{\beta}^i} \delta \mathfrak{H}_{\beta}^i \delta \mathfrak{H}_{\alpha}^i = 0.$$

(Der Zusammenhang zwischen  $\mathfrak{G}$  und  $\tilde{\mathfrak{N}}$  wurde ja bei der Variation ungeändert gelassen,  $\partial \mathfrak{G}$  ist also durch  $\partial \tilde{\mathfrak{N}}$  bestimmt.)  $\delta^2 V$  ist nur dann Null, wenn an jeder Raumstelle die Variationen von  $\tilde{\mathfrak{N}}$  und  $\tilde{\mathfrak{H}}$  verschwinden.

Schließlich muß noch eine Beziehung zwischen

$$V = \int_{(r)} \left\{ \frac{1}{c} (\mathfrak{N}, \text{grad } \Psi) - \int_0^{\mathfrak{H}^i} (\mathfrak{g}, d\mathfrak{H}^i) - \frac{1}{2} \mu \tilde{\mathfrak{N}}^2 - (\mathfrak{M}, \tilde{\mathfrak{H}}) \right\} d\tau$$

und den äußeren Bedingungen hergeleitet werden. Dazu gehen wir wieder von Gl. (2.3) aus

$$\tilde{c} \mathfrak{g} + \mathfrak{a} = \text{grad } \Psi^{\dagger}.$$

Wir denken uns nun denselben Supraleiter in unendlich vielen Exemplaren hergestellt und darin von Anordnung zu Anordnung unendlich wenig verschiedene stationäre Felder, die alle den Grundgleichungen genügen sollen, durch unendlich wenig verschiedene äußere Bedingungen erzeugt. Ein Exemplar soll das Feld Null enthalten und eines das Feld  $\mathfrak{H}^i$ ,  $\mathfrak{G}$ ,  $\mathfrak{A}$  und  $\text{grad } \Psi$ . Dann ergibt Integration von (2.3) in einem festen Raumpunkt über alle Anordnungen mit  $\mathfrak{r}$  als Integrationsvariable

$$c \int_0^{\mathfrak{H}^i} (\mathfrak{g}, d\mathfrak{H}^i) + \int_0^{\mathfrak{H}^i} (\mathfrak{a}, d\mathfrak{H}^i) = \int_0^{\mathfrak{H}^i} (\text{grad } \Psi, d\mathfrak{H}^i). \quad (2.21)$$

† Die kleinen Buchstaben sollen wiederum andeuten, daß die Größen der Gleichung variabel gedacht sind (vgl. Anm. S. 250).

Dabei ist die obere Grenze  $\mathfrak{N}^l$  eine Funktion des Ortes. Bei Integration über den Raum des Supraleiters erhält man

$$c \int_{(s)0}^{\mathfrak{N}^l} (g, d i^l) d\tau + \int_{(s)0}^{\mathfrak{N}^l} (a, d i^l) d\tau - \int_{(s)0}^{\mathfrak{N}^l} (g \operatorname{grad} \psi, d i^l) d\tau.$$

Die rechte Seite läßt sich wiederum gemäß Gl. (2.20) umformen, da die Integration über  $i^l$  nur mögliche Zustände durchläuft, also  $\operatorname{div} d i^l = 0$  ist. Damit wird

$$c \int_{(s)0}^{\mathfrak{N}^l} (g, d i^l) d\tau - \int_{(s)0}^{\mathfrak{N}^l} (a, d i^l) d\tau = \int_0^{I^l} s_c d i^l; \quad d i^l = \int_Q d i_n^l d\sigma. \quad (2.22)$$

Die hier auftretende Veränderlichkeit von  $s_c$  steht nicht im Widerspruch zu der Forderung zeitlicher Konstanz von  $s_c$  [Gl. (2.6)]. Die geschilderten Anordnungen sind ja zeitlich unabhängig voneinander, wobei natürlich die Ringperiode von Anordnung zu Anordnung verschieden sein kann. Für die magnetischen Feldgrößen gilt die Gleichung

$$\mu \mathfrak{h} = \mathfrak{h} - m.$$

Integration über sämtliche Felder und über den Raum liefert mit  $\mathfrak{h}$  als Integrationsvariable

$$\int_{(r)0}^{\mathfrak{H}} (\mathfrak{h}, d \mathfrak{h}) d\tau = \int_{(r)0}^{\mathfrak{H}} (\mathfrak{b}, d \mathfrak{h}) d\tau - \int_{(p)0}^{\mathfrak{H}} (m, d \mathfrak{h}) d\tau.$$

Umformen der rechten Seite nach (2.1) und (1.5) ergibt

$$\int_{(r)0}^{\mathfrak{H}} \frac{1}{2} \mu \mathfrak{H}^2 d\tau = \int_{(r)0}^{\mathfrak{H}} \operatorname{div} [a, d \mathfrak{h}] d\tau + \int_{(r)0}^{\mathfrak{H}} (a, \operatorname{rot} d \mathfrak{h}) d\tau - \int_{(p)0}^{\mathfrak{H}} (m, d \mathfrak{h}) d\tau.$$

Auch hier verschwindet wieder das erste Integral der rechten Seite nach Umwandlung in ein Oberflächenintegral. Schließlich formen wir noch  $\operatorname{rot} d \mathfrak{h}$  nach (II) und (VI) um und erhalten

$$\int_{(r)0}^{\mathfrak{H}} \frac{1}{2} \mu \mathfrak{H}^2 d\tau = \frac{1}{c} \int_{(s)0}^{\mathfrak{N}^l} (a, d i^l) d\tau + \frac{1}{c} \int_{(e)0}^{\mathfrak{N}^e} (a, d i^0) d\tau - \int_{(p)0}^{\mathfrak{H}} (m, d \mathfrak{h}) d\tau. \quad (2.23)$$

Die Indizes  $e$  und  $p$  bedeuten Integration über die OHMSche Ströme führenden Raumteile bzw. die permanenten Magnete. Zusammenfassung von (2.22) und (2.23) ergibt

$$\int_{(r)0}^{\mathfrak{N}^l} \left\{ - \int_0^{I^l} (g, d i^l) - \frac{1}{2} \mu \mathfrak{H}^2 \right\} d\tau = - \frac{1}{c} \int_0^{I^l} s_c d i^l - \frac{1}{c} \int_{(e)0}^{\mathfrak{N}^e} (a, d i^0) d\tau + \int_{(p)0}^{\mathfrak{H}} (m, d \mathfrak{h}) d\tau.$$

Setzt man dies in den Ausdruck für  $V$  ein, so wird dieser

$$V = \frac{1}{c} \int_{(s)} (\mathfrak{S}^i, \text{grad } \Psi) d\tau - \frac{1}{c} \int_0^{i^l} s_C di^l - \frac{1}{c} \int_{(e)} \int_0^{\mathfrak{S}^0} (a, d i^0) d\tau - \\ - \int_{(p)} (\mathfrak{M}, \mathfrak{S}) d\tau + \int_{(p)} \int_0^{\mathfrak{H}} (m, d h) d\tau.$$

Den ersten Term formen wir mittels (2.20) um und erhalten, wenn man die Integrale analog (2.9) zusammenfaßt, endgültig

$$V = \int_{(r)} \left\{ \frac{1}{c} (\mathfrak{S}, \text{grad } \Psi) - \int_0^{\mathfrak{S}^i} (a, d i^i) - \frac{1}{2} \mu \mathfrak{S}^2 - (\mathfrak{M}, \mathfrak{S}) \right\} d\tau \quad (2.24) \\ = \frac{1}{c} \left\{ \int_0^{s_C} i^l ds_C - \int_{(e)} \int_0^{\mathfrak{S}^0} (a, d i^0) d\tau \right\} - \int_{(p)} \int_0^{\mathfrak{H}} (h, d m) d\tau.$$

Damit ist der gewünschte Zusammenhang hergestellt und die Eindeutigkeit erwiesen. Um dies einzusehen nehmen wir an, es gäbe zu vorgegebenen äußeren Bedingungen zwei Lösungen der Feldgleichungen. Dann stellen wir uns zwei Reihen der oben geschilderten geometrisch gleichen Supraleiter vor, in denen von Anordnung zu Anordnung differentiell verschiedene Felder erzeugt werden. Denkt man sich die Supraleiter jeder der beiden Reihen laufend durchnummeriert, so sollen zwei Glieder, die die gleiche Nummer tragen, in den äußeren Bedingungen, also in Ringperiode, Ohmschen Strömen und permanenten Magneten übereinstimmen, jedoch führe die eine Reihe zu der Lösung  $\mathfrak{S}_1, \mathfrak{S}_1^0, \mathfrak{S}_1^i$ , die andere dagegen zu  $\mathfrak{S}_2, \mathfrak{S}_2^0, \mathfrak{S}_2^i$ , während beide Reihen vom feldfreien Zustand ausgehen. Der Endzustand entspricht also den beiden Lösungen der Grundgleichungen. Dann muß es notwendig für die Feldverteilungen von Suprastrom, Supraimpuls und Magnetfeld einen Verzweigungspunkt geben, von dem ab sich die beiden Reihen in diesen, nicht zu den im Außenraum vorgegebenen Bedingungen zählenden Größen unterscheiden. Je zwei korrespondierende Anordnungen, die also nach der oben eingeführten Abzählung gleiche Nummern tragen und unmittelbar hinter dem Verzweigungspunkt liegen, unterscheiden sich demnach an einem oder mehreren Raumpunkten differentiell in den Feldvektoren  $\mathfrak{S}$ ,  $\mathfrak{S}$  und  $\mathfrak{H}$ , während die äußeren Bedingungen übereinstimmen. Bis zu diesen Anordnungen führen wir die Integrale der rechten Seite von (2.24), deren obere Grenzen ja gerade die vorgegebenen äußeren Bedingungen  $s_C$ ,  $\mathfrak{S}^0(x, y, z)$ ,  $\mathfrak{M}(x, y, z)$  darstellen. Dies liefere bei Integration über die eine Reihe den Wert  $V$ , bei Integration über



die andere  $V'$ . Die Integrationen sind dabei als Summationen über die verschiedenen Supraleiter aufzufassen:

$$V = \lim_{\substack{n \rightarrow \infty \\ v=0}} \sum_{v=1}^n \left\{ \frac{1}{c} i_v^0 \Delta s_{Cv} - \frac{1}{c} \int_{(e)} (a_v \cdot \Delta i_v^0) d\tau - \int_{(p)} (\mathfrak{h}_v \cdot \Delta m_v) d\tau \right\},$$

$$V' = \lim_{\substack{n \rightarrow \infty \\ v'=0}} \sum_{v'=1}^n \left\{ \frac{1}{c} i_{v'}^{0'} \Delta s'_{Cv'} - \frac{1}{c} \int_{(e)} (a_{v'}^{0'} \cdot \Delta i_{v'}^{0'}) d\tau - \int_{(p)} (\mathfrak{h}_{v'}^{0'} \cdot \Delta m_{v'}^{0'}) d\tau \right\};$$

$v$  bezeichnet die Nummern der Supraleiter in der einen Reihe,  $v'$  die entsprechenden der anderen Reihe.  $\Delta s_{Cv}$ ,  $\Delta i_v^0$  und  $\Delta m_v$  sind die zu gleichen Raumpunkten gehörenden Zunahmen dieser Größen von der Anordnung  $v-1$  zur Anordnung  $v$ .  $v=0$  ist der feldfreie Supraleiter, während die beiden sich entsprechenden Supraleiter hinter dem Verzweigungspunkt beide die Nummer  $n$  tragen. Es ist also

$$s'_{Cn} = s_{Cn}; \quad i_n^{0'} = i_n^0; \quad m'_n = m_n,$$

aber

$$i_n^{l'} = i_n^l + \delta i_n^l; \quad a'_n = a_n + \delta a_n; \quad \mathfrak{h}'_n = \mathfrak{h}_n + \delta \mathfrak{h}_n$$

und damit auch

$$i_n^{l'} = i_n^l + \delta i_n^l; \quad g'_n = g_n + \delta g_n,$$

da sich diese Feldgrößen differentiell unterscheiden. Die linke Seite von (2.24) ist aber gemäß dem oben durchgeführten Minimalprinzip für alle den Grundgleichungen genügenden Felder ein Minimum und nimmt bei Variation der Feldgrößen notwendig zu. Da die zu  $V$  und  $V'$  gehörenden Felder durch eine Variation ineinander übergeführt werden können, müßte einmal  $V > V'$  und zum anderen  $V' > V$  sein. Das heißt, daß die Felder übereinstimmen und  $V = V'$  ist. Damit ist bewiesen, daß die Integrale in (2.24) eindeutig sind, nun muß noch gezeigt werden, daß sie auch wegunabhängig im Raum der  $s_C$ ,  $i^0$  und  $m$  sind oder

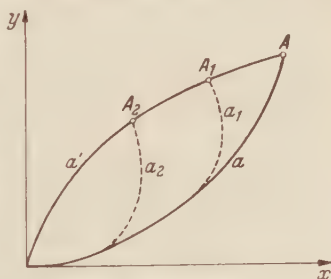


Fig. 2.

anders ausgedrückt, daß man die verschiedenen Lösungen auch nicht dadurch herstellen kann, daß man beide Reihen über verschiedene äußere Bedingungen zu ein und demselben Endwert  $s_C$ ,  $i^0$  und  $m$  integriert. Der Nachweis dafür ist aber bereits in dem oben angegebenen Beweis enthalten. Da die Integration jedesmal vom Nullzustand ausgeht, lassen sich in diesem Falle immer zwei Wege angeben, die zu dem oben besprochenen Punkt gleicher äußerer Bedingungen, aber differentiell

verschiedener Felder im Supraleiter führen. Das soll an einem Beispiel erläutert werden (Fig. 2). Das Integral  $J$  sei wegababhängig aber eindeutig in der  $x, y$ -Ebene. Bei Integration von Null bis  $A$  liefere es über den Weg  $a$  den Wert  $J$ , über  $a'$  den Wert  $J' \neq J$ . Nun integrieren wir zum Punkt  $A_1$  über die Wege  $a_1$  und  $a'_1$ . Dann ist entweder  $J_1 = J'_1$  und der gesuchte Punkt, in dem  $J' = J = \delta J$  ist, liegt zwischen  $A$  und  $A_1$ , oder es ist  $J_1 \neq J'_1$ . In diesem Fall wählen wir einen Punkt  $A_2$  auf  $a'$  und verfahren genau so wie bei  $A$  und  $A_1$ . So kommt man notwendig zu einem Punkt  $A_n$ , auf den man den Beweis anwenden kann.

Also ist auch für die nichtlineare Theorie der Satz bewiesen: Die Ringperiode  $S_C$ , die OHMSchen Ströme sowie die permanenten Magnete bestimmen das stationäre Feld des Supraleiters eindeutig. Die Ableitung erfolgte unter der Voraussetzung, daß dem Supraleiter kein Strom zugeführt wird, man kann sich jedoch auch hier auf dieselbe Weise von dieser Einschränkung freimachen wie dies in der linearen Theorie geschah (s. [12], § 12, S. 60ff.).

### III. Das elektrodynamische Potential in der nichtlinearen Theorie.

Das elektrodynamische Potential ist bereits aus der MAXWELLSchen Theorie bekannt. In plausibler Erweiterung auf die beim Supraleiter vorliegenden Verhältnisse ist es durch folgende zwei Sätze definiert:

1. Sind gegeben die Lagen aller Körper zueinander, die OHMSchen Ströme in ihnen, der permanente Magnetismus und die Perioden  $S_i$  etwaiger Ringströme, so stellt sich das stationäre Feld auf ein Minimum des elektrodynamischen Potentials ein.

2. Bei allen quasistationären Änderungen des Feldes, die als Folge von Verrückungen der Materie stattfinden, ist die vom Felde geleistete Arbeit  $\delta A$  gleich der Abnahme des elektrodynamischen Potentials  $(-\delta V)^1$ .

Unter der Beschränkung, daß dem Supraleiter kein OHMScher Strom zugeführt wird, genügt in der linearen Theorie, wie M. v. LAUR gezeigt hat ([10], [12], § 14), den obigen Sätzen der Ausdruck

$$V = \frac{1}{c} S_C I' - \int_{(r)} \left\{ \frac{1}{2} (\mathfrak{F}', \mathfrak{G}) + \frac{1}{2} \mu \mathfrak{H}^2 + (\mathfrak{M}, \mathfrak{H}) \right\} d\tau. \quad (3.1)$$

Für die nichtlineare Theorie haben wir bereits in Abschnitt II ein Potential  $V$  gefunden, das der ersten Bedingung genügt (Gl. (2.8)). Die Behauptung ist nun, daß der dortige Ausdruck bereits das elektrodynamische Potential darstellt. Es muß also noch gezeigt werden, daß auch die zweite hier angegebene Bedingung erfüllt ist.

<sup>1</sup> Die Formulierung der Sätze ist aus [12], § 14 übernommen.

$V$  übernehmen wir in der in (2.12) gegebenen Form

$$V = \int_{(\tau)} \left\{ \frac{1}{c} (\mathfrak{F}', \text{grad } \Psi) - \int_0^{\mathfrak{F}'} (\mathfrak{g}, d\mathfrak{v}) - \frac{1}{2} \mu \mathfrak{H}^2 + (\mathfrak{M}, \mathfrak{H}) \right\} d\tau. \quad (3.2)$$

Durch eine Umformung gemäß (2.20) kann  $V$  in eine der Gl. (3.4) ähnliche Form gebracht werden:

$$V = \frac{1}{c} S_C I^2 - \int_{(\tau)} \left\{ \int_0^{\mathfrak{F}'} (\mathfrak{g}, d\mathfrak{v}) + \frac{1}{2} \mu \mathfrak{H}^2 + (\mathfrak{M}, \mathfrak{H}) \right\} d\tau. \quad (3.3)$$

Für den linearen Ansatz (XI) bzw. (XIa) wird

$$\int_0^{\mathfrak{F}'} (\mathfrak{g}, d\mathfrak{v}) = \frac{1}{2} (\mathfrak{F}', \mathfrak{G})$$

und die Gl. (3.4) und (3.3) stimmen vollkommen überein, wie es ja auch sein muß, denn die nichtlineare Theorie muß die lineare als Grenzfall enthalten. Der wesentliche Unterschied ist allerdings der, daß in der linearen Theorie  $\frac{1}{2} (\mathfrak{F}', \mathfrak{G})$  die gesamte Supraleitungsenergiedichte darstellt, während dies bei  $\int_0^{\mathfrak{F}'} (\mathfrak{g}, d\mathfrak{v})$  im allgemeinen nicht mehr der Fall ist [s. Gl. (4.14), (2.9)].

Satz 2 ist erfüllt, falls sich die Potentialabnahme darstellen läßt in der Form

$$-\delta V = \int_{(\tau)} \{ (\mathfrak{P}, \delta \mathfrak{u}) + \frac{1}{2} (\mathfrak{D}, \text{rot } \delta \mathfrak{u}) \} d\tau, \quad (3.4)$$

wobei  $\delta \mathfrak{u}$  eine kleine, von Ort zu Ort stetig wechselnde Verrückung darstellt, während  $\mathfrak{P}$  die Kraft je Volumeneinheit und  $\mathfrak{D}$  das auf den Mechanismus der Supraleitung wirkende Drehmoment ist<sup>1</sup>. Dann ist die rechte Seite von (3.4) die Arbeit des Feldes.

Der Beweis schließt sich eng an den entsprechenden der linearen Theorie an, so daß die Teile, die nicht von dem geänderten Zusammenhang zwischen  $\mathfrak{G}$  und  $\mathfrak{F}'$  betroffen werden, direkt aus [10] bzw. [12], § 14 übernommen werden können. Es soll auch hier gelten

$$\delta \int \mathfrak{F}_n^0 d\sigma' = 0; \quad \delta \int \mathfrak{M}_n d\sigma' = 0. \quad (3.5)$$

$d\sigma'$  ist im Gegensatz zu  $d\sigma$  eine an der Verrückung teilnehmende Fläche. Dann sagt (3.5) aus, daß der OHMSche Strom sowie die permanente Magnetisierung eine materielle Fläche vor und nach der Verrückung

<sup>1</sup> Daß auf den Mechanismus der Supraleitung im stationären Fall ein Drehmoment ausgeübt wird, zeigte M. v. LAUE ([12], § 13, Abschn. h; für die nichtlineare Theorie [11] und [12], § 20f.).

mit derselben Stärke durchsetzen, Induktionswirkungen infolge der Ver-  
rückung müssen also durch Veränderungen der elektromotorischen  
Kräfte kompensiert werden. Weiter sollen die Materialkonstanten  
( $\mu$  und der Zusammenhang zwischen  $\mathfrak{B}$  und  $\mathfrak{H}$ ) ihre Werte in einem  
materiellen Punkt nicht ändern. Dann wird wegen der allgemein für  
einen Skalar gültigen Beziehung

$$d\mu = \delta\mu + (\delta u, \text{grad } \mu),$$

wobei  $d\mu$  die Änderung in einem materiellen (mitbewegten) Punkt  
gegenüber der Änderung  $\delta\mu$  in einem festen Raumpunkt ist,

$$\delta\mu = -(\delta u, \text{grad } \mu). \quad (3.6)$$

Ferner auf Grund der allgemeinen Beziehung, die die Änderung des  
Flusses durch eine mitbewegte Fläche angibt

$$\delta \int \mathfrak{P}_n d\sigma' = \int \{\delta \mathfrak{P} + \text{div } \mathfrak{P} \cdot \delta u - \text{rot } [\delta u, \mathfrak{P}]\}_n d\sigma' \dagger$$

wegen  $\text{div } \mathfrak{H}^0 = 0$  (im stationären Zustand) und (3.5)

$$\delta \mathfrak{H}^0 = \text{rot } [\delta u, \mathfrak{H}^0] \quad (3.7)$$

und

$$\delta \mathfrak{M} = -\text{div } \mathfrak{M} \cdot \delta u + \text{rot } [\delta u, \mathfrak{M}]. \quad (3.8)$$

Im Innern des Supraleiters ist

$$\text{div } \mathfrak{H}^I = 0 \quad (3.9)$$

und an seiner Oberfläche, da auch hier vorausgesetzt werden muß,  
daß dem Supraleiter kein Strom zugeführt wird

$$\mathfrak{H}_n^I = 0. \quad (3.10)$$

Außer an der Grenzfläche des Supraleiters seien alle Übergänge stetig  
gedacht.

Aus dem angegebenen Ausdruck für  $V$  folgt, wenn man bedenkt,  
daß die Ringperiode konstant bleibt [Gl. (2.6)]

$$-\delta V = -\frac{1}{c} S_C \delta I + \delta \int_{(r)} \left\{ \frac{1}{2} \mu \mathfrak{H}^2 + (\mathfrak{M}, \mathfrak{H}) - \int_0^{\mathfrak{H}} (g, d\mathfrak{H}) \right\} d\tau.$$

Zerlegung in die einzelnen Anteile ergibt

$$-\delta V = -\frac{1}{c} S_C \delta I + \sum_1^5 \delta V_i, \quad (3.11)$$

$$\delta V_1 = \int_{(r)} (\mathfrak{B}, \delta \mathfrak{H}) d\tau; \quad \delta V_2 = \int_{(p)} (\mathfrak{H}, \delta \mathfrak{M}) d\tau;$$

$$\delta V_3 = \int_{(r)} \frac{1}{2} \mathfrak{H}^2 \delta \mu d\tau; \quad \delta V_4 = \int_{(r)} (\mathfrak{B}, \delta \mathfrak{H}^I) d\tau;$$

$$\delta V_5 = \int_{(s)} \delta \mathfrak{H}^I \int_0^{\mathfrak{H}^I} (g, d\mathfrak{H}^I) d\tau.$$

† Siehe [14], S. 129.



$\delta \mathfrak{A}^i$  soll Variation bei konstantem  $\mathfrak{A}^i$  bedeuten. Im einzelnen wird

$$\delta I_1 = \int_{(r)} (\text{rot } \mathfrak{A}, \delta \mathfrak{H}) d\tau = \int_{(r)} (\mathfrak{A}, \text{rot } \delta \mathfrak{H}) d\tau = \frac{1}{c} \int_{(r)} \{(\mathfrak{A}, \delta \mathfrak{A}^0) + (\mathfrak{A}, \delta \mathfrak{A}^i)\} d\tau$$

nach (2.1), der Rechnungsregel (1.5) und Grundgleichung (II). Folglich mit (2.3)

$$\delta I_1 + \delta I_4 = \frac{1}{c} \left\{ \int_{(r)} (\mathfrak{A}, \delta \mathfrak{A}^0) d\tau + \int_{(s)} (\text{grad } \Psi, \delta \mathfrak{A}^i) d\tau \right\}$$

oder mit (3.7) und (2.20)

$$\delta V_1 + \delta V_4 = \frac{1}{c} \left\{ \int_{(r)} (\mathfrak{A}, \text{rot } [\delta u, \mathfrak{A}^0]) d\tau + S_C \delta I^i \right\}.$$

Anwenden von (1.5) und (2.1) ergibt schließlich

$$\delta V_1 + \delta V_4 = \frac{1}{c} \int_{(r)} (\delta u, [\mathfrak{A}^0, \mathfrak{B}]) d\tau + \frac{1}{c} S_C \delta I^i.$$

Weiter ergibt sich mit (3.8)

$$\delta I_2 = \int_{(p)} (\mathfrak{H}, [\text{rot } [\delta u, \mathfrak{M}] - \delta u \cdot \text{div } \mathfrak{M}]) d\tau.$$

An dieser Stelle ist die Bedingung wesentlich, daß sich die Räume des Supraleiters und der permanenten Magnete gegenseitig ausschließen. Denn nur dann gilt mit Grundgleichung (II)

$$\delta V_2 = \int_{(p)} \left\{ -\frac{1}{c} (\delta u, [\mathfrak{A}^0, \mathfrak{M}]) - (\delta u, \mathfrak{H} \cdot \text{div } \mathfrak{M}) \right\} d\tau.$$

Schließlich nach (3.6)

$$\delta V_3 = -\frac{1}{2} \int_{(r)} \mathfrak{H}^2 (\delta u, \text{grad } \mu) d\tau.$$

Wesentlich anders als in der linearen Theorie ist die Umformung von  $\delta V_5$ . Es ist zu untersuchen wie sich der Ausdruck

$$\int_0^{\mathfrak{A}^i} (g, d i^i)$$

unter der Nebenbedingung des konstanten  $\mathfrak{A}^i$  bei einer kleinen Verrückung der Materie ändert. Zu diesem Zweck benutzen wir die im Anhang abzuleitende Gleichung, die die Änderung einer beliebigen Funktion des Ortes angibt, falls die Materie die Verrückung  $\delta u$  erleidet:

$$d\Phi_{(n)} = \delta\Phi_{(n)} + \Phi'_{(n)} - \Phi_{(n)} + \sum_i \frac{\partial \Phi_{(n)}}{\partial x_i} \delta u_i. \quad (3.12)$$

Dabei bedeuten  $d\Phi_{(n)}$  die Änderung der Funktion in einem materiellen Punkt,  $\delta\Phi_{(n)}$  die Änderung in einem festen Raumpunkt und  $\Phi'_{(n)}$  den Wert der Funktion in bezug auf ein mit der Materie infinitesimal mitgedrehtes Koordinatensystem. Die Drehmatrix ist (s. Anhang)

$$(\alpha_{ik}) = \begin{pmatrix} 1 & \delta\varphi_3 & -\delta\varphi_2 \\ -\delta\varphi_3 & 1 & \delta\varphi_1 \\ \delta\varphi_2 & -\delta\varphi_1 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

$$\delta\varphi_j = \frac{1}{2} (\text{rot } \delta u)_j. \quad (3.13')$$

Ferner genügen die  $\alpha_{ik}$  der Bedingung

$$\sum_{i=1}^3 \alpha_{ik} \alpha_{il} = \delta_{kl}.$$

Gl. (3.12) wenden wir auf die Funktion

$$\Phi_{(n)} = \int_0^{\bar{\mathfrak{A}}'} (g, d\mathfrak{i})$$

an. Dann wird

$$\Phi'_{(n)} = \int_0^{\bar{\mathfrak{A}}''} (g', d\mathfrak{i}'').$$

Dabei ist  $\bar{\mathfrak{A}}'' = \bar{\mathfrak{A}}'$ , denn die Änderung des Integrals soll ja bei materiell konstantem  $\bar{\mathfrak{A}}'$  berechnet werden. Der Integrand ist ein Skalar, ändert also seinen Wert bei einer Drehung des Koordinatensystems nicht. Dennoch ist nicht  $\Phi'_{(n)} = \Phi_{(n)}$ , denn bei der Integration kann der Zusammenhang zwischen  $g'$  und  $\mathfrak{i}'$  ein anderer sein als im ungedrehten System. Wir müssen daher in diesem integrieren, haben dann aber zu beachten, daß sich die obere Grenze transformiert:

$$\Phi'_{(n)} = \int_0^{\bar{\mathfrak{A}}''} (g', d\mathfrak{i}'') = \int_0^{\bar{\mathfrak{A}}'} (g, d\mathfrak{i}'). \quad (3.14)$$

$\bar{\mathfrak{A}}'$  ergibt sich nach der bekannten Transformationsgleichung für einen Vektor

$$\mathfrak{a}_i = \sum_k \alpha_{ik} \mathfrak{a}_k$$

als

$$\bar{\mathfrak{A}}_i'' = \sum_m \alpha_{im} \bar{\mathfrak{A}}_m' = \bar{\mathfrak{A}}_i'.$$

Nach  $\bar{\mathfrak{A}}'$  aufgelöst

$$\bar{\mathfrak{A}}_k^I = \sum_m \overline{\alpha_{km}} \bar{\mathfrak{A}}_m^I. \quad (3.15)$$

Aus der Matrix  $(\alpha_{ik})$  sind die Beziehungen abzulesen

$$\overline{\alpha_{ii}} = \alpha_{ii} \quad (i = 1, 2, 3); \quad \overline{\alpha_{ik}} = -\alpha_{ik} \quad (i \neq k). \quad (3.16)$$

Es wird also nach (3.14) und (3.15) mit den Werten der  $\overline{\alpha_{i,k}}$  aus (3.13) und (3.16)

$$\begin{aligned}\Phi'_{(n)} &= \sum_k \int_0^{\sum_m \overline{\alpha_{k,m}} \mathfrak{Z}_m^l} g_k d i_k' \\ &= \int_0^{\mathfrak{Z}_1^l - \delta \varphi_3 \mathfrak{Z}_2^l + \delta \varphi_2 \mathfrak{Z}_3^l} g_1 d i_1 + \int_0^{\delta \varphi_3 \mathfrak{Z}_1^l + \mathfrak{Z}_2^l - \delta \varphi_1 \mathfrak{Z}_3^l} g_2 d i_2 + \int_0^{-\delta \varphi_2 \mathfrak{Z}_1^l + \delta \varphi_1 \mathfrak{Z}_2^l + \mathfrak{Z}_3^l} g_3 d i_3 \\ &= \sum_k \int_0^{\mathfrak{Z}_k^l} g_k d i_k' + \delta \varphi_1 (\mathfrak{Z}_2^l \mathfrak{G}_3 - \mathfrak{Z}_3^l \mathfrak{G}_2) + \\ &\quad + \delta \varphi_2 (\mathfrak{Z}_3^l \mathfrak{G}_1 - \mathfrak{Z}_1^l \mathfrak{G}_3) + \delta \varphi_3 (\mathfrak{Z}_1^l \mathfrak{G}_2 - \mathfrak{Z}_2^l \mathfrak{G}_1)\end{aligned}$$

bis auf Größen, die von zweiter Ordnung klein sind. Mit (3.13') läßt sich der Ausdruck zusammenfassen zu

$$\Phi'_{(n)} = \sum_k \int_0^{\mathfrak{Z}_k^l} g_k d i_k' - \frac{1}{2} (\text{rot } \delta u, [\mathfrak{G}, \mathfrak{Z}^l]).$$

In Gl. (3.12) eingesetzt ergibt das

$$\left. \begin{aligned} d_{\mathfrak{Z}^l} \int_0^{\mathfrak{Z}^l} (g, d i') &= \delta_{\mathfrak{Z}^l} \int_0^{\mathfrak{Z}^l} (g, d i') - \frac{1}{2} (\text{rot } \delta u, [\mathfrak{G}, \mathfrak{Z}^l]) + \\ &\quad + \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \int_0^{\mathfrak{Z}^l} (g, d i') \right) \delta u_i. \end{aligned} \right\} \quad (3.17)$$

Um die Differentiation von

$$\int_0^{\mathfrak{Z}^l} (g, d i')$$

nach den Koordinaten durchführen zu können, wurden von M. v. LAUE ([11], [12], S. 111) gelegentlich der Ableitung des Spannungstensors in der nichtlinearen Theorie Parameter  $p_n$  eingeführt, die den Zusammenhang zwischen  $\mathfrak{G}$  und  $\mathfrak{Z}^l$  charakterisieren und bei Inhomogenität des Supraleiters Funktionen des Ortes sind. Beachtet man noch, daß, wie schon erwähnt, der Zusammenhang zwischen  $\mathfrak{G}$  und  $\mathfrak{Z}^l$  sich in einem materiellen Punkt nicht ändern soll, daß also

$$d_{\mathfrak{Z}^l} \int_0^{\mathfrak{Z}^l} (g, d i') = 0$$

ist, so liefert (3.17)

$$\delta V_5 = \delta_{\mathfrak{Z}^l} \int_0^{\mathfrak{Z}^l} (g, d i') - \sum_n \sum_i \delta u_i \frac{\partial p_n}{\partial x_i} \sum_k \int_0^{\mathfrak{Z}_k^l} \left( \frac{\partial g_k}{\partial p_n} \right)_i d i_k' + \frac{1}{2} (\text{rot } \delta u, [\mathfrak{G}, \mathfrak{Z}^l]).$$

Aufsummieren sämtlicher Bestandteile ergibt gemäß der Gleichung

$$-\delta V = -\frac{1}{c} S_C \delta I' + \sum_1^5 \delta V_i$$

die gewünschte Darstellung

$$-\delta V = \int_{(r)} \{ (\mathfrak{E}, \delta u) + \frac{1}{2} (\mathfrak{D}, \operatorname{rot} \delta u) \} d\tau$$

mit den Werten

$$\mathfrak{E} = \frac{1}{c} [\mathfrak{S}^0, \mu \mathfrak{S}] - \mathfrak{S} \operatorname{div} \mathfrak{M} - \frac{1}{2} \mathfrak{S}^2 \operatorname{grad} \mu - \sum_n \operatorname{grad} p_n \int \sum_k \left( \frac{e_{nk}}{e_{fn}} \right) \frac{1}{r} d\mathfrak{V}_k$$

und

$$\mathfrak{D} = [\mathfrak{G}, \mathfrak{S}^I].$$

Dies sind die bekannten, auch für die nichtlineare Theorie aus dem Spannungstensor (11) und (12, S. 111) schon abgeleiteten Ausdrücke für Kraft und Drehmoment je Volumeneinheit. Darin liegt aber der Beweis begründet, daß der in (3.2) gegebene Ausdruck auch dem zweiten eingangs aufgestellten Satz genügt und somit das elektrodynamische Potential in der nichtlinearen Theorie darstellt.

Zum Schluß soll noch das elektrodynamische Potential in seiner allgemeinen Form mit der freien Feldenergie verglichen werden um zu sehen, welche Änderungen dieser Zusammenhang, der für die lineare Theorie von M. v. LAUE (10) ausführlich diskutiert wurde, eventuell erfährt.

Zu diesem Zweck gehen wir von (2.8) aus, formen aber gleich (1) nach (2.9) um:

$$V = \int_{(r)} \left\{ (\mathfrak{G}, \mathfrak{S}) - \int_0^{\mathfrak{S}} (q, d\mathfrak{I}) - \frac{1}{2} \mu \mathfrak{S}^2 - \frac{1}{2} (\mathfrak{M}, \mathfrak{S}^0) \right\} d\tau \quad (3.18)$$

Die gesamte freie Feldenergie ist im stationären Fall

$$U = \int_{(r)} \left\{ (\mathfrak{G}, \mathfrak{S}^I) - \int_0^{\mathfrak{S}^I} (q, d\mathfrak{I}) + \frac{1}{2} \mu \mathfrak{S}^2 \right\} d\tau. \quad (3.19)$$

Zum Vergleich von  $V$  und  $U$  bei bestimmten äußeren Bedingungen formen wir diese Ausdrücke so um, daß sie die permanente Magnetisierung und die Ringperiode explizit enthalten. Dies gelingt unter Zuhilfenahme der Gl. (2.3) angewandt auf  $\frac{1}{2} (\mathfrak{G}, \mathfrak{S})$  und (2.10) angewandt auf  $\frac{1}{2} \mu \mathfrak{S}^2$  und man erhält

$$V = \frac{1}{2c} S_C I' + \int_{(r)} \left\{ \frac{1}{2} (\mathfrak{G}, \mathfrak{S}) - \int_0^{\mathfrak{S}^I} (q, d\mathfrak{I}) - \frac{1}{2} (\mathfrak{M}, \mathfrak{S}^0) - \frac{1}{2} (\mathfrak{M}, \mathfrak{S}) \right\} d\tau, \quad (3.20)$$

$$U = \frac{1}{2c} S_C I' + \int_{(r)} \left\{ \frac{1}{2} (\mathfrak{G}, \mathfrak{S}) - \int_0^{\mathfrak{S}^I} (q, d\mathfrak{I}) - \frac{1}{2c} (\mathfrak{M}, \mathfrak{S}^0) - \frac{1}{2} (\mathfrak{M}, \mathfrak{S}) \right\} d\tau. \quad (3.21)$$



Wie in der linearen Theorie ist auch hier, falls das Feld nur durch einen Ringstrom und permanente Magnete erregt wird, also  $\mathfrak{S}^0 = 0$  ist,  $V = U$  und  $\delta A = -\delta V = -\delta U$ . [Das sieht man auch unmittelbar an (3.18) und (3.19).] Dieser Satz muß in jedem Fall erhalten bleiben, denn wenn keine OHMSchen Ströme im Spiel sind, ist das System energetisch abgeschlossen und die Energiebilanz muß natürlich stimmen. Dagegen gilt nicht mehr der Satz, daß bei alleiniger Erregung des Feldes durch OHMSche Ströme, also bei Abwesenheit permanenter Magnete und eines Dauerstromes,  $V = -U$  und  $\delta A = +\delta U$  ist. Es ist ersichtlich, daß dieser Satz die Gleichheit von

$$\int_{(s)} \frac{1}{2} (\mathfrak{G}, \mathfrak{S}^i) d\tau,$$

und

$$\int_{(s)} \int_0^{\mathfrak{S}^i} (\mathfrak{g}, di^i) d\tau$$

erfordert, was nur für die lineare Theorie erfüllt ist.

Um die Verhältnisse in diesem Fall noch etwas zu veranschaulichen, schreiben wir (3.20) und (3.21) in der Form

$$U = T_1 + T_2,$$

$$V = T_1 - T_2$$

mit

$$T_1 = \int_{(s)} \left\{ \frac{1}{2} (\mathfrak{G}, \mathfrak{S}^i) - \int_0^{\mathfrak{S}^i} (\mathfrak{g}, di^i) \right\} d\tau,$$

$$T_2 = \frac{1}{2c} \int_{(e)} (\mathfrak{A}, \mathfrak{S}^0) d\tau,$$

da  $\mathfrak{M} = 0$  und  $S = 0$  ist. In der linearen Theorie ist  $T_1 = 0$ . Bei einer Verrückung der Materie ist dann

$$\delta U = \delta T_1 + \delta T_2,$$

$$\delta V = \delta T_1 - \delta T_2,$$

und

$$\delta A = -\delta V = -\delta T_1 + \delta T_2,$$

$$\delta U + \delta A = 2\delta T_2.$$

Diesen Energiebetrag müssen auf jeden Fall die elektromotorischen Kräfte aufbringen. Wir unterscheiden nun drei Fälle gemäß Fig. 3. Kurve I entspricht der linearen Theorie, während II und III die möglichen Kurventypen bei Nichtlinearität darstellen, Kurve II führt zu einer Maximalstromdichte  $I_m$ . Für diese drei Fälle wollen wir die Vergrößerung der Feldenergie und die geleistete Arbeit miteinander vergleichen. Es soll  $\delta |\mathfrak{S}^i| > 0$  an jeder Raumstelle sein. Dann ist

$$\delta T_2 = \frac{1}{2c} \int_{(e)} (\mathfrak{S}^0, \delta \mathfrak{A}) d\tau > 0$$

und somit für

*Kurve I, lineare Theorie:*

$$\delta T_1 = 0; \quad \delta U_I = \delta A_I > 0.$$

Die Zunahme der Feldenergie ist gleich der vom Felde geleisteten Arbeit.

*Kurve II, nichtlineare Theorie:*

$$\delta T_1 > 0; \quad \delta U_{II} > \delta U_I; \quad \delta A_{II} < \delta A_I.$$

Die Zunahme der Feldenergie ist größer als in der linearen Theorie, auf Kosten der vom Felde geleisteten Arbeit.

*Kurve III, nichtlineare Theorie:*

$$\delta T_1 < 0; \quad \delta U_{III} < \delta U_I;$$

$$\delta A_{III} > \delta A_I.$$

Die Zunahme der Feldenergie ist kleiner als in der linearen Theorie, zugunsten der vom Felde geleisteten Arbeit.

Das hier erhaltene Ergebnis, daß bei Erregung des Feldes ausschließlich durch OHmsche Ströme im allgemeinen nicht mehr  $V = -U$

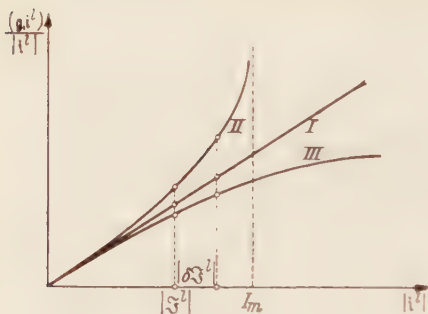


Fig. 3.

und  $\delta A = \delta U$  ist, steht in Analogie zu den Verhältnissen beim Magnetfeld. Das elektrodynamische Potential eines quasistationären Magnetfeldes ist in der MAXWELLSchen Theorie gegeben durch

$$V = - \int_{(r)0}^{\mathfrak{B}} (\mathfrak{b}, d\mathfrak{h}) d\tau, \quad (3.22)$$

während die freie Feldenergie im allgemeinen durch

$$U = \int_{(r)0}^{\mathfrak{B}} (\mathfrak{h}, d\mathfrak{b}) d\tau \quad (3.23)$$

dargestellt wird. Auch hier gilt in jedem Fall wegen

$$U - V = \int_{(r)} (\mathfrak{B}, \mathfrak{S}) d\tau \quad (3.24)$$

der Satz, daß bei Erregung des Feldes durch permanente Magnete  $V = -U$ ,  $\delta A = -\delta U$  ist, weil dann das Integral in (3.24) identisch verschwindet. Dagegen wird nur für den linearen Ansatz

$$\mathfrak{B} = \mu \mathfrak{H} + \mathfrak{M} \quad (3.25)$$

bei Erregung des Feldes durch OHmsche Ströme  $V = -U$  und  $\delta A = \delta U$ , für den allgemeinen Fall, in dem  $\mathfrak{B}$  und  $\mathfrak{H}$  nicht mehr linear miteinander

verknüpft sind, kann also dieser zweite Satz nicht aufrecht erhalten werden.

Wir wollen sehen wie sich das in den Gleichungen des Potentials und der Feldenergie ausdrückt und schreiben zu diesem Zweck die entsprechenden Ausdrücke nochmals auf, diesmal aber auch für das Magnetfeld in allgemeiner Form gemäß (3.22) und (3.23). Die beiden Glieder

$$\int_{(r)} \left\{ \frac{1}{2} \mu \mathfrak{H}^2 + (\mathfrak{M}, \mathfrak{H}) \right\} d\tau$$

stellen nämlich gerade das Integral (3.22) für den speziellen Ansatz (3.25) dar, der im Vorangegangenen immer vorausgesetzt wurde. Dann ergibt sich

$$V = \frac{1}{c} S_C I^i - \int_{(r)} \left\{ \int_0^{\mathfrak{H}^i} (\mathfrak{g}, d\mathfrak{i}^i) + \int_0^{\mathfrak{H}} (\mathfrak{b}, d\mathfrak{h}) \right\} d\tau,$$

$$U = \int_{(r)} \left\{ \int_0^{\mathfrak{G}} (\mathfrak{i}^i, d\mathfrak{g}) + \int_0^{\mathfrak{B}} (\mathfrak{h}, d\mathfrak{b}) \right\} d\tau.$$

An diesen Gleichungen sieht man nun, daß sich die Analogie nicht nur auf den oben angeführten Satz erstreckt, sondern daß darüber hinaus die Ausdrücke für Potential und Energie in Supraleitungs- und Magnetfeldanteil formal ganz gleich gebaut sind, wenn man von dem Dauerstromanteil  $\frac{1}{c} S_C I^i$  absieht, zu dem es in der Theorie des Magnetismus kein Analogon gibt.

### Schlußbemerkung.

Gerade die Ausführungen über das elektrodynamische Potential, zusammen mit der Übertragung des Spannungstensors und den daran anknüpfenden Folgerungen für die Thermodynamik ([11], [12], § 20) zeigen, daß die nichtlineare Theorie keine unter Zwang eingeführte Erweiterung eines an sich abgeschlossenen Gebäudes darstellt, sondern daß diese überhaupt erst die allgemeine Form einer phänomenologischen Theorie der Supraleitung ist. Denn auch in der MAXWELLSchen Theorie gebraucht man ja zur Beschreibung der Felder zwei Vektoren ( $\mathfrak{D}$ ,  $\mathfrak{E}$ ;  $\mathfrak{B}$ ,  $\mathfrak{H}$ ) über die man allgemeine, von den Verknüpfungsgleichungen unabhängige Aussagen macht. Wie die Verknüpfung im Fall der Supraleitung, also der Zusammenhang zwischen  $\mathfrak{G}$  und  $\mathfrak{H}^i$ , endgültig aussehen wird, kann natürlich nur eine atomare Theorie oder das Experiment entscheiden. Wie aber die Entscheidung auch ausfällt, die LONDONSchen Gleichungen in der allgemeinen Form und die darauf aufbauenden allgemeinen Ergebnisse werden davon nicht mehr betroffen, denn seit Einführung des Vektors  $\mathfrak{G}$  sind diese ja unabhängig von dem Zusammenhang zwischen  $\mathfrak{G}$  und  $\mathfrak{H}^i$ .

### Mathematischer Anhang.

Die Änderung einer beliebigen, aber stetigen und differenzierbaren, skalaren, vektoriellen oder tensoriellen Ortsfunktion in einem materiellen Punkt bei einer infinitesimalen, stetigen Verrückung der Materie.

Jede stetig von Ort zu Ort wechselnde Verschiebung  $\delta u$  der Materie kann in der Umgebung eines Punktes  $P$  dargestellt werden als Summe aus einer Translation  $\delta u$  von  $P$  und einer Drehung der umgebenden Materie  $\delta \varphi$ . (Der Verzerrungsanteil interessiert hierbei nicht.) Dabei gilt für  $\delta \varphi$ :

$$\delta \varphi_j = \delta \varphi \cdot \cos \alpha_j = \frac{1}{2} (\text{rot } \delta u)_j. \quad (4.1)$$

Die  $\cos \alpha_j$  sind die Richtungskosinus zwischen der Drehachse und den Koordinatenachsen. Die Änderung einer beliebigen Funktion  $\Phi_{(n)}$  (wobei

der Index  $(n)$  andeuten soll, daß es sich dabei um eine skalare, vektorielle oder tensorielle Ortsfunktion handeln kann), ist in einem materiellen Punkt gegeben durch

$$d\Phi_{(n)} = \Phi'_{(n)}(P') - \Phi_{(n)}(P).$$

Dabei sind in  $\Phi'_{(n)}(P')$ , falls es sich nicht um eine skalare Funktion handelt, die Komponenten in

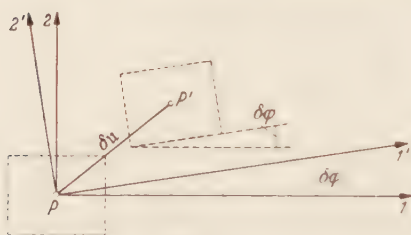


Fig. 4.

bezug auf das gedrehte System  $1', 2', 3'$  einzusetzen (s. Fig. 4). In bezug auf das ursprüngliche System  $(1, 2, 3)$  gilt

$$\Phi_{(n)}(P') = \Phi_{(n)}(P) + \sum_i \left( \frac{\partial \Phi_{(n)}}{\partial x_i} \right)_P \delta u_i + \delta \Phi_{(n)}(P),$$

wobei  $\delta \Phi_{(n)}$  die Änderung der Funktion in einem festen Raumpunkt ist. Damit also

$$d\Phi_{(n)} = (\delta \Phi_{(n)})' + \Phi'_{(n)} - \Phi_{(n)} + \left( \sum_i \frac{\partial \Phi_{(n)}}{\partial x_i} \delta u_i \right)'$$

Bei Drehungen eines Koordinatensystems transformieren sich die Komponenten eines Vektors  $a$  nach der Gleichung

$$a'_i = \sum_k \alpha_{ik} a_k, \quad (4.2)$$

die Komponenten eines zweistufigen Tensors  $\lambda_{\alpha\beta}$  nach

$$\lambda'_{\alpha\beta} = \sum_\nu \sum_\mu \alpha_{\alpha\nu} \alpha_{\beta\mu} \lambda_{\nu\mu} \quad (4.3)$$

und für Tensoren höherer Stufe entsprechend. Dabei genügen die  $\alpha_{ik}$  der Orthogonalitätsbedingung

$$\sum_i \alpha_{ik} \alpha_{il} = \delta_{kl}.$$



Bei einer kleinen Drehung  $\delta q$  des Koordinatensystems wird bekanntlich die Matrix der  $\alpha_{ik}$ :

$$(\alpha_{ik}) = 1 + \begin{pmatrix} 0 & \delta\varphi_3 & -\delta\varphi_2 \\ -\delta\varphi_3 & 0 & \delta\varphi_1 \\ \delta\varphi_2 & -\delta\varphi_1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.4)$$

Die Komponenten im gedrehten System werden bei kleiner Drehung in nullter Näherung gleich denen im ungedrehten. Die Abweichungen sind klein von erster Größenordnung. Bei Vernachlässigung von Gliedern, die von zweiter Ordnung klein sind, wird die Änderung in einem materiellen Punkt endgültig

$$d\Phi_{(n)} = \delta\Phi_{(n)} + \Phi'_{(n)} - \Phi_{(n)} + \sum_i \frac{\partial\Phi_{(n)}}{\partial x_i} \delta u_i. \quad (4.5)$$

Für eine skalare Ortsfunktion  $\Phi(x_i)$  ergibt sich wegen  $\Phi' = \Phi$  die bekannte Gleichung

$$d\Phi = \delta\Phi + (\text{grad}\Phi, \delta u).$$

Weniger bekannt ist jedoch die entsprechende Beziehung für einen beliebigen zweistufigen Tensor. Wir wenden daher Gl. (4.5) noch auf diesen Fall an. Mit  $\Phi_{(n)} = \lambda_{\alpha\alpha'}$  wird (4.5)

$$d\lambda_{\alpha\alpha'} = \delta\lambda_{\alpha\alpha'} + \lambda'_{\alpha\alpha'} - \lambda_{\alpha\alpha'} + \sum_i \frac{\partial\lambda_{\alpha\alpha'}}{\partial x_i} \delta u_i. \quad (4.6)$$

Dabei ist der zweite Index mit  $\alpha'$  bezeichnet, um bei dem nachher auftretenden zyklischen Vorwärtsschreiten Verwechslungen auszuschließen.  $\alpha'$  braucht natürlich nicht gleich  $\alpha$  zu sein. Aus (4.3) folgt

$$\lambda'_{\alpha\alpha'} = \sum_{\gamma} \sum_{\mu'} \alpha_{\alpha\gamma} \alpha_{\alpha'\mu'} \lambda_{\gamma\mu'}.$$

Für kleine Drehungen wird [s. Gl. (4.4)]

$$\alpha_{i,i} = 1; \quad \alpha_{i,k} = \delta\varphi_i; \quad \alpha_{i,k} = -\alpha_{k,i} \quad (i \neq k),$$

$$\delta\varphi_i = \frac{1}{2} (\text{rot } \delta u)_i.$$

$i, k, l$  bedeutet zyklisches Vorwärtsschreiten (z. B.  $i=1, k=2, l=3$ ;  $i=2, k=3, l=1$ ;  $i=3, k=1, l=2$ ).

Bei Vernachlässigung von Gliedern, die von zweiter Ordnung klein sind, die also  $\sim \delta\varphi_i \delta\varphi_k$  gehen, wird

$$\lambda'_{\alpha\alpha'} = \lambda_{\alpha\alpha'} + \alpha_{\alpha\beta} \lambda_{\beta\alpha'} + \alpha_{\alpha\gamma} \lambda_{\gamma\alpha'} + \alpha_{\alpha'\beta'} \lambda_{\alpha\beta'} + \alpha_{\alpha'\gamma'} \lambda_{\alpha\gamma'}.$$

Auch hier bedeutet  $\alpha, \beta, \gamma$  bzw.  $\alpha', \beta', \gamma'$  zyklisches Vorwärtsschreiten. Die Werte der  $\alpha_{ik}$  eingesetzt, ergibt

$$\lambda'_{\alpha\alpha'} = \lambda_{\alpha\alpha'} + \delta\varphi_{\gamma} \lambda_{\beta\alpha'} - \delta\varphi_{\beta} \lambda_{\gamma\alpha'} + \delta\varphi_{\gamma'} \lambda_{\alpha\beta'} - \delta\varphi_{\beta'} \lambda_{\alpha\gamma'}.$$

Aus (4.6) folgt dann der gesuchte Ausdruck

$$d\lambda_{\alpha\alpha'} = \delta\lambda_{\alpha\alpha'} + \sum_i \frac{\partial\lambda_{\alpha\alpha'}}{\partial x_i} \delta u_i + \\ + \frac{1}{2} [(\operatorname{rot} \delta u)_{\gamma} \lambda_{\beta\alpha'} - (\operatorname{rot} \delta u)_{\beta} \lambda_{\gamma\alpha'} + (\operatorname{rot} \delta u)_{\gamma} \lambda_{\alpha\beta'} - (\operatorname{rot} \delta u)_{\beta} \lambda_{\alpha\gamma'}].$$

Für einen symmetrischen Tensor ( $\lambda_{\alpha\alpha'} = \lambda_{\alpha'\alpha}$ ) geht die Gleichung in die von M. v. LAUE ([12], mathematischer Anhang) für diesen Spezialfall gegebene über.

Diese Arbeit entstand unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. MAX VON LAUE im Frühjahr und Sommer des Jahres 1950. Auf seinen wertvollen Anregungen und Hinweisen beruht im wesentlichen das Gelingen und der rasche Abschluß der Arbeit. Herrn Prof. VON LAUE gebührt daher an dieser Stelle mein ganz ergebener Dank.

### Literatur.

- [1] BECKER, R., G. HELLER u. F. SAUTER: Z. Physik **85**, 772 (1933). — [2] COOK, E.: Phys. Rev. (2) **58**, 357 (1940). — [3] HEISENBERG, W.: Z. Naturforschg. **2a**, 185 (1947). — [4] HEISENBERG, W.: Z. Naturforschg. **3a**, 65 (1948). — [5] KOPPE, H.: Z. Naturforschg. **4a**, 79 (1949). — [6] KOPPE, H.: Ergebn. exakt. Naturw. (im Erscheinen begriffen). — [7] LAUE, M. v.: Ann. Phys. **42**, 65 (1942). — [8] LAUE, M. v.: Ann. Phys. **43**, 223 (1943). — [9] LAUE, M. v.: Ann. Phys. **3**, 31 (1948). — [10] LAUE, M. v.: Z. Physik **125**, 517 (1949). — [11] LAUE, M. v.: Ann. Phys. **5**, 197 (1950). — [12] LAUE, M. v.: Theorie der Supraleitung, 2. Aufl. Berlin: Springer 1949. — [13] LONDON, F.: Une Conception nouvelle de la Supraconductivite. Paris 1937. — [14] MADELUNG, E.: Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers. Berlin 1936. — [15] MEISSNER, W., u. R. OCHSENFELD: Naturwiss. **21**, 787 (1933).

Göttingen, Max-Planck-Institut für Physik. Im Oktober 1950.

## Interferenzverfahren zur Messung der absoluten Phasen bei der Untersuchung absorbierender Medien\*.

Von

R. FLEISCHMANN, Hamburg.

Mit 4 Figuren im Text.

(Eingegangen am 22. Dezember 1950.)

Beim Durchgang von Licht durch Schichten aus stark absorbierenden Stoffen (insbesondere Metallen) spielt die (absolute) Phasenänderung eine wichtige Rolle. Trotz dieser Tatsache gibt es kein allgemeines Meßverfahren dafür. Dies rührt daher, daß zur Phasenmessung zwei kohärente Lichtbündel miteinander zur Interferenz gebracht werden müssen, deren eines durch die Schicht gegangen ist und im Fall starker Absorption dabei erheblich geschwächt wurde oder deren eines an Glas, deren anderes an einer stark absorbierenden Schicht mit verschiedener Intensität reflektiert wurde. Wegen ihrer dann sehr verschiedenen Intensität liefern die Bündel dann keine scharfen Interferenzstreifen.

Das eigentlich Neue der im folgenden beschriebenen Verfahren besteht in der Verwendung von zwei kohärenten polarisierten Lichtbündeln, die beide in ihrer *Intensität* mit Hilfe einer Polarisationsoptik *verändert* werden können, *ohne daß dabei die Phasen beeinflusst werden*. Man kann so zwei Bündel, die vor dem Intensitätsausgleich keine deutlichen Interferenzstreifen liefern, zur vollständigen Interferenz bringen.

Ist außerdem noch die Intensitätsänderung gemessen, so wird durch die Meßbarkeit der (absoluten) Phasenänderung die Änderung der *komplexen Amplitude* der Messung zugänglich gemacht, die bei der theoretischen Behandlung in allen Formeln als die naturgemäße Größe eingeht.

Die Phasenmessung kann auf vier verschiedene Arten von Beobachtungen zurückgeführt werden: 1. Streifenverschiebung. 2. Phasenverschiebung von elliptischem Licht (Elliptizitätsgrad). 3. Intensitätsänderung. 4. Drehung der Polarisations-ebene von linear polarisiertem Licht.

Außerdem wird eine Anordnung angegeben, die geeignet ist die Änderung des Brechungsindex durch magnetische (oder elektrische) Felder für rechts- oder linkszirkulares Licht *getrennt* zu messen.

### § 1. Messung des Brechungsindex bei nichtabsorbierenden und bei absorbierenden Stoffen.

Für die Bestimmung des Brechungsindex von *nichtabsorbierenden* Substanzen kennt man vor allem zwei Verfahren. Bei dem ersten verwendet man die Ablenkung eines Lichtbündels durch ein *Prisma*, das aus dem zu untersuchenden Stoff besteht. Aus Prismenwinkel und Ablenkungswinkel im Fall der Minimalablenkung kann in bekannter

\* Herrn W. LENZ zum 60. Geburtstag gewidmet, aus äußeren Gründen verspätet veröffentlicht.

Weise der Brechungsindex bestimmt werden. Diese Methode eignet sich besonders für nichtabsorbierende Körper.

Daneben gibt es ein *Interferenzverfahren*, das für dünne planparallele Schichten nichtabsorbierender fester Körper oder Flüssigkeiten und bevorzugt für Gase häufig verwendet wird. Bei diesen bringt man zwei kohärente Lichtbündel zur Interferenz und erhält ein Streifensystem. In den Weg des einen Bündels wird die zu untersuchende Substanz gestellt. Das Bündel erfährt dadurch eine Phasenverzögerung, die eine Verschiebung der Interferenzstreifen zur Folge hat. Die Streifenverschiebung  $s$  in Bruchteilen einer Streifenbreite ist gegeben durch den Ausdruck  $s = (n - 1) \cdot d \cdot \lambda$ , wenn  $n$  der zu bestimmende Brechungsindex,  $d$  die Schichtdicke des Mediums und  $\lambda$  die Wellenlänge bedeutet.

Die hierbei auftretenden Phasenänderungen bezeichnen wir als „absolute“ Phasenänderungen. Das sind also diejenigen Phasenänderungen, die in den FRESNELSchen Formeln unmittelbar auftreten. Sie können auch bei senkrechtem Lichteinfall (Einfallswinkel 0°) einen von Null verschiedenen Wert besitzen. Mit dem Wort „relative“ Phasenänderungen bezeichnen wir den Phasenunterschied zwischen den absoluten Phasen zweier senkrecht aufeinander polarisierter Komponenten, der ja z. B. beim DRUESCHEN Verfahren zur Bestimmung der optischen Konstanten eingeht. Die relativen Phasenänderungen können nur bei schrägem Lichteinfall von Null verschieden sein.

Schon früh wurde versucht, diese beiden Verfahren zur Messung des Brechungsindex auf *absorbierende* Stoffe zu übertragen. Die Prismenmethode wurde von KUNDT<sup>1</sup> auf Metalle angewendet. Da die Herstellung dünner Metallkeile sehr schwierig ist, liefert das Verfahren keine genauen Ergebnisse. Außerdem ist die theoretische Behandlung verwickelt, weil dabei inhomogene, quergedampfte Wellen auftreten.

Die Übertragung des zweiten Verfahrens auf stark absorbierende Stoffe wurde von QUINKE<sup>2</sup> versucht. Die Ergebnisse waren aber nicht zufriedenstellend, weil zwei Bündel mit sehr verschiedener Intensität zur Interferenz gebracht werden mußten, und das Streifensystem dadurch stark verwaschen war. Die Methode hat daher keine allgemeine Bedeutung erlangt. Da man auf diesem Weg die in alle Formeln eingehenden absoluten Phasenänderungen erhalten sollte, ist dies besonders bemerkenswert.

Wegen dieser experimentellen Schwierigkeit wurden die absoluten Phasen üblicherweise eliminiert und zur Bestimmung von  $n$  und  $k$  *entweder* nur Intensitäten (zwei Intensitätsverhältnisse) verwendet (so

<sup>1</sup> KUNDT: Wied. Ann. **34**, 465 (1888).

<sup>2</sup> QUINKE: Pogg. Ann. **119**, 368 (1863); **120**, 600 (1863).



z. B. GOOS<sup>1</sup>, MURMANN<sup>2</sup> u. a.) oder die Differenz zweier absoluter Phasen („die relativen Phasen“) und das Verhältnis von zwei Intensitäten (so z. B. beim DRÜDESCHEN Verfahren<sup>3</sup>). Man gelangt dann bei der Auswertung zu sehr verwickelten Gleichungen, die nicht streng lösbar sind und mit Näherungsverfahren behandelt werden müssen.

## § 2. Grundgedanke des neuen Verfahrens.

Das für nichtabsorbierende Stoffe bekannte Interferenzverfahren für planparallele Schichten läßt sich für absorbierende Stoffe brauchbar machen, wenn ein Weg gefunden wird, um die Intensität der beiden interferierenden Bündel willkürlich zu verändern, ohne dabei ihre Phase zu stören. Dies wird mit Hilfe von polarisiertem Licht und einer entsprechenden Polarisationsoptik erreicht (s. unten). Dann läßt sich die absolute Phasenänderung  $\varepsilon$  beim Durchgang durch die Schicht messen. Um zu  $n$  und  $k$  zu gelangen, muß man als zweite unabhängige Größe auch noch das Verhältnis der Intensitäten vor und nach dem Durchgang durch die Schicht bestimmen. Daraus kann dann das Amplitudenverhältnis  $S$  abgeleitet werden, da die Amplitude der Wurzel aus der Intensität proportional ist. Man erhält so  $\varepsilon = S \cdot e^{i\varepsilon}$ , das Verhältnis der komplexen Amplituden vor und nach dem Durchgang durch die Schicht.

Da in allen darauf bezüglichen theoretischen Gleichungen stets die komplexe Amplitude auftritt, sind bei ihrer Verwendung bedeutende Vereinfachungen bei der Auswertung der Meßergebnisse gegenüber den bisherigen Verfahren zu erhalten. Wie in folgenden Arbeiten gezeigt ist, werden dadurch auch Größen meßbar (Schichtdicken, Bestimmungsstücke von Oberflächenschichten), die bisher der Messung überhaupt nicht zugänglich waren.

Wir sprechen in Zukunft von einer Anordnung mit „Intensitätsausgleich“, wenn das ungeschwächte Bündel mit Hilfsmitteln der Polarisationsoptik auf gleiche Intensität gebracht wird, wie das durch die Schicht geschwächte Bündel.

Bis jetzt wurde von der Änderung der komplexen Amplitude beim Durchgang des einen Bündels durch eine absorbierende Schicht gesprochen. Auch bei der Reflexion des Lichtes an der Grenze zwischen Luft (oder Vakuum) und Schicht werden die beiden unabhängigen Größen Amplitude und Phase verändert, auch daraus läßt sich  $n$  und  $k$  ableiten. Man verwendet dazu Schichten, die so dick sind, daß das an der Unterseite der Schicht vielleicht noch reflektierte Bündel nach

<sup>1</sup> GOOS, F.: Z. Physik **100**, 95 (1936); **106**, 606 (1937).

<sup>2</sup> MURMANN, H.: Z. Physik **80**, 161 (1932).

<sup>3</sup> POHL, R. W.: Optik, 7. u. 8. Aufl., S. 166. 1948.

dem Durchsetzen der Schicht keinen Beitrag zum oben reflektierten Bündel mehr liefert.

In der vorliegenden Arbeit soll das Prinzip der Phasenmessung und einige Ausführungsformen erläutert werden. Die Anwendung auf die Probleme der Metalluntersuchung, Nachweis von Oberflächenschichten, Änderung des Phasensprungs bei der Reflexion in Abhängigkeit vom Einfallswinkel u. a. sollen in späteren Arbeiten behandelt werden.

### § 3. Messung der absoluten Phasen aus der Beobachtung einer Streifenverschiebung unter Verwendung von linear polarisiertem Licht.

*Doppelspaltanordnung mit Glimmerblättchenkompensation:* Ein besonders einfaches und handliches Verfahren läßt sich aus dem LLOYDSchen

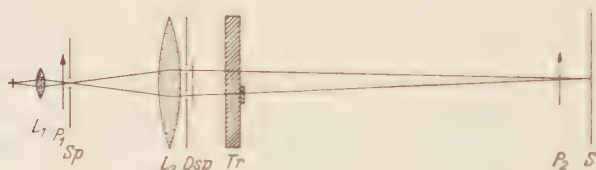


Fig. 1.  $L_1$  Kondensor;  $P_1$  Polarisator;  $Sp$  enger Eingangsspalt;  $L_2$  Linse;  $Dsp$  Doppelspalt mit zwei um die Bündelachsen drehbaren  $\lambda/2$ -Glimmerblättchen;  $Tr$  Trägerglasplatte (plane Flächen) mit planparalleler Schicht;  $P_2$  Analysator;  $S$  Schirm.

Doppelspaltversuch entwickeln. Ein Lichtbündel fällt durch einen engen beleuchteten Spalt und trifft als kohärentes Licht auf einen Doppelspalt (Fig. 1). Auf einem Schirm in genügender Entfernung erhält man die bekannte Beugungsfigur des Doppelspaltes. Vor oder hinter dem Doppelspalt wird eine Linse eingeschoben, durch die der Eingangsspalt auf den Schirm abgebildet wird. Es entsteht ein reelles durch die Beugung modifiziertes Bild, das beim Weglassen des Schirmes mit einer Lupe betrachtet werden kann.

Schiebt man direkt hinter den Doppelspalt eine planparallele Platte ein, so wird die Beugungsfigur dadurch nicht beeinflußt. Ist die Platte jedoch auf einem Teil der Fläche mit einer dünnen ebenen Schicht aus irgendeinem nichtabsorbierenden Stoff bedeckt, die nur in das *eine* der Bündel eingeschaltet wird, so verschiebt sich die Beugungsfigur und man kann aus der Streifenverschiebung die Phasenänderung entnehmen.

Schiebt man jedoch eine ähnliche Schicht aus einem stark absorbierenden Stoff ein, so wird das eine Bündel geschwächt. Daher entsteht keine deutliche Interferenzfigur. Das Ziel muß nun darin bestehen, das *andere* Bündel ohne Änderung der Phase *ebenso stark* zu schwächen. Dann würde man die Beugungsfigur (natürlich mit geringerer Intensität) wieder erhalten und könnte aus ihrer Verschiebung die durch die absorbierende Schicht hervorgerufene Phasenänderung erhalten.

Zur Durchführung des Intensitätsausgleichs kann man folgendermaßen vorgehen. Man setzt vor den Eingangsspalt und kurz vor den Schirm je eine parallel gerichtete Polarisationsfolie  $P_1$  und  $P_2$  und vor die beiden Spaltöffnungen des Doppelspalt es je ein  $\lambda/2$ -Glimmerblättchen, die *einzel*n um die Lichtrichtung als Achse drehbar sind. Die beiden Glimmerblättchen werden so gedreht, daß durch sie die Polarisation des Lichtes nicht beeinflußt wird und daß ihre  $\beta$ - und  $\gamma$ -Richtungen parallel stehen. Wenn sich keine Schicht im Strahlengang befindet, erhält man die gleiche Beugungsfigur wie vor dem Einschalten der Polarisatoren und Glimmerblättchen.

Wird das eine Glimmerblättchen gedreht, so erhält man in dem durchgehenden Bündel nach wie vor *linear* polarisiertes Licht, jedoch mit einer Schwingungsrichtung, die um  $2\psi$  gegenüber der Ausgangsrichtung gedreht ist, wenn das Glimmerblättchen um den Winkel  $\psi$  gedreht wurde. Das Licht dieses Bündels wird durch den zweiten Polarisator  $P_2$  daher geschwächt. Durch Verdrehung je eines Glimmerblättchens von 0 bis  $45^\circ$  kann man also das Intensitätsverhältnis der beiden Bündel im Verhältnis 0:1 bis 1:0 verändern. Die optische Weglänge wird dabei nicht beeinflußt<sup>1</sup>.

Schiebt man jetzt eine absorbierende Schicht in den Strahlengang des einen Bündels und schwächt das andere Bündel durch Drehen des Glimmerblattes im gleichen Verhältnis wie das andere, so ergibt sich

<sup>1</sup> Wir bezeichnen mit  $\mathbf{x}_0$  den Einheitsvektor in Richtung der einen zulässigen Schwingungsrichtung des Glimmers mit dem Brechungsindex  $n_1$  und mit  $\mathbf{y}_0$  den Einheitsvektor in der dazu senkrechten Richtung mit dem Brechungsindex  $n_2$ .

Wenn der elektrische Vektor  $\mathfrak{E}_0$  des einfallenden linear polarisierten Lichtes mit der  $\mathbf{x}_0$ -Richtung des Glimmers übereinstimmt, dann ist die Feldstärke des austretenden Lichtbündels

$$\mathfrak{E}_1 = \mathbf{x}_0 |\mathfrak{E}_0| e^{i\omega t - 2\pi n_1 d/\lambda}.$$

Wird ein Glimmerblättchen um den Winkel  $\psi$  gegenüber der Schwingungsrichtung des einfallenden Lichtes gedreht, so ist die Feldstärke nach dem Durchgang durch das Glimmerblättchen

$$\mathfrak{E}_2 = \mathbf{x}_0 |\mathfrak{E}_0| \cos \psi e^{i\omega t - 2\pi n_1 d/\lambda} + \mathbf{y}_0 |\mathfrak{E}_0| \sin \psi e^{i\omega t - 2\pi n_2 d/\lambda}.$$

Unter einem  $\lambda/2$ -Blättchen versteht man ein solches, für das gilt  $\lambda/2 = (n_1 - n_2) \cdot d$ . Ersetzt man  $n_2$  in der Summe für  $\mathfrak{E}_2$  durch  $n_1$  und  $\lambda/2$ , so erhält man

$$\mathfrak{E}_2 = |\mathfrak{E}_0| \{ \mathbf{x}_0 \cos \psi - \mathbf{y}_0 \sin \psi \} e^{i\omega t - 2\pi n_1 d/\lambda}.$$

$\mathfrak{E}_2$  hat den gleichen Absolutbetrag wie vor dem Durchgang.  $\mathbf{x}_0$  ist gegenüber der Schwingungsrichtung vor dem Durchgang um  $\psi$ ,  $\mathfrak{E}_2$  gegenüber  $\mathbf{x}_0$  nochmals um  $\psi$  gedreht. Solange  $-45^\circ < \psi < +45^\circ$  ist, hat die zu  $\mathfrak{E}_1$  parallele Komponente von  $\mathfrak{E}_2$  keinen Phasenunterschied gegenüber  $\mathfrak{E}_1$ . Für  $45^\circ < \psi < 135^\circ$  ändert sich das Vorzeichen der zu  $\mathfrak{E}_1$  parallelen Komponente der geschweiften Klammer, was einer Phasenänderung um  $180^\circ$  entspricht. An der Sprungstelle der Phase geht der Betrag dieser Komponente durch Null.

eine Beugungsfigur mit *ebenso starkem Kontrast wie ursprünglich*, wenn auch mit verminderter Intensität. Die Messung der *Streifenverschiebung* ist jetzt möglich und ergibt die Phasenverschiebung.

Aus dem Verdrehungswinkel des Glimmerblättchens, der zur Erzielung des stärksten Streifenkontrastes erforderlich ist, könnte im Prinzip die Intensitätsschwächung abgeleitet werden. Besser bestimmt man sie aber aus dem Intensitätsverhältnis mit oder ohne absorbierende Schicht mit einer Photozelle oder einer Thermosäule.

In erster Näherung würde man erwarten, daß man aus der Streifenverschiebung  $(n - 1) \cdot d \cdot \lambda$  erhält, und aus der Lichtschwächung  $k \cdot d$ . In Wirklichkeit gehen in die Streifenverschiebung auch noch die Phasensprünge an den Trennflächen der verschiedenen Medien ein. Diese sind auch dann an der Eintritts- und Austrittsseite verschieden, wenn eine freitragende noch durchscheinende Schicht ohne Trägerplatte im Vakuum verwendet wird. Bei kleiner Schichtdicke machen sich außerdem Mehrfachreflexionen im Innern der Schicht geltend. Die Streifenverschiebung und ebenso die Intensitätsschwächung hängen daher von *beiden* Konstanten  $n$  und  $k$  ab<sup>1</sup>.

Für die *praktische Durchführung* ist folgende Variante der Methode etwas vorteilhafter. Das eine der beiden  $\lambda/2$ -Glimmerblättchen wird von vornherein um  $45^\circ$  gegen das andere gedreht. Beim Einfall von linear polarisiertem Licht erhält man dann zwei senkrecht aufeinander polarisierte Bündel. Die Stellung des Austrittsanalysators  $P_2$  und der beiden Glimmerblättchen wird dann *unverändert* gelassen und nur der Eintrittspolarisator  $P_1$  verdreht, der vor dem Eintrittsspalt steht. Da die beiden Bündel hinter dem Doppelspalt (bei jeder Stellung von  $P_1$ ) senkrecht zueinander polarisiert sind, kann man durch Verdrehung des Polarisators  $P_1$  um  $90^\circ$  in den beiden Bündeln hinter dem Analysator jedes Intensitätsverhältnis von 0:1 bis 1:0 erzielen. Diese Ausführungsform bietet den Vorteil, daß zur Kompensation der Intensitäten die Stellung der Glimmerblättchen nicht verdreht zu werden braucht; dadurch werden Störungen durch eventuelle kleine Stufen im Glimmerblättchen vermieden.

Der hier beschriebene Intensitätsausgleich kann in vielerlei Weise abgewandelt und auf andere Interferenzanordnungen übertragen werden, z.B. auf das FRESNEL'sche Biprisma, das JAMIN-Interferometer und andere. Statt der  $\lambda/2$ -Glimmerblättchen können auch senkrecht zur optischen Achse geschnittene Quarzplatten verwendet werden, deren Dicke so bemessen sein muß, daß sie die Schwingungsrichtung des einfallenden Lichtes um  $45^\circ$  nach rechts, bzw. nach links drehen. Die Platten müssen außerdem *genau* gleiche optische Dicke besitzen. Auch wenn die Drehung größer oder kleiner als  $45^\circ$  ist (benachbarte Wellen-

<sup>1</sup> Vgl. nachfolgende Arbeit.



längen!), ist die Anordnung noch brauchbar, außer für ganz extreme Intensitätsverhältnisse.

Auch wenn man die absolute Phasenänderung bei der *Reflexion* messen will, wird der Intensitätsausgleich benötigt, da in diesem Fall das an der stark absorbierenden Schicht (Metall) und am Glas reflektierte Bündel sehr verschiedene Intensität besitzt. Im Fall des Silbers ist das Intensitätsverhältnis bei nahezu senkrechter Inzidenz etwa 90:4, so daß man erst mit Hilfe der Kompensation kontrastreiche Streifen erhält.

#### § 4. Messung der absoluten Phase aus Beobachtung eines Elliptizitätsgrades oder einer Intensitätsänderung.

**Kalkspatanordnung:** Unter Benutzung von zwei gleichen planparallelen Kalkspatplatten erhält man ein etwas anderes Verfahren zum Intensitätsausgleich. Ein paralleles kohärentes Bündel durchsetzt einen Polarisator, dessen Azimut meßbar verdreht werden kann, trifft auf eine planparallele Kalkspatplatte und wird dadurch in zwei räumlich getrennte kohärente Bündel aufgespalten, die senkrecht zueinander linear polarisiert sind (Fig. 2). Dreht man den Polarisator  $P_1$  parallel zur einen im Kalkspat zulässigen Schwingungsrichtung und verdreht ihn dann bis zu  $90^\circ$  dazu, so ändert sich das Intensitätsverhältnis der beiden Bündel von 0:1 bis zu 1:0.

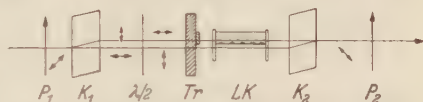


Fig. 2.  $P_1$ ,  $P_2$  Polarisator und Analysator,  $K_1$ ,  $K_2$  zwei planparallele Kalkspatplatten mit genau gleicher Dicke,  $Tr$  Trägersglasplatte mit Schicht,  $LK$  Luftpumpe,  $\lambda/2$ -Glimmerblättchen. Die Richtung der Pfeile gibt die Polarisationsrichtung an (im Bündelrichtung betrachtet).

Wir nehmen zunächst an, es sei das Intensitätsverhältnis 1:1 eingestellt. Die beiden Bündel durchsetzen dann ein  $\lambda/2$ -Glimmerblättchen, das ihre Schwingungsrichtungen um  $90^\circ$  dreht. Dazu muß seine  $\beta$ - und  $\gamma$ -Richtung unter  $45^\circ$  oder  $135^\circ$  zur Polarisationsrichtung beider Bündel ausgerichtet sein. Die beiden Bündel fallen schließlich auf eine zweite planparallele Kalkspatplatte, die der ersten völlig gleich und auch gleich ausgerichtet ist. Da die Schwingungsrichtungen der beiden Bündel bei dem Verlassen der ersten Platte um  $90^\circ$  gedreht wurden, sind die Rollen von ordentlichem und außerordentlichem Strahl in der zweiten Platte vertauscht und die Bündel werden wieder vereinigt. Bei Verwendung von streng parallelem Licht haben die beiden Bündel gleiche optische Weglängen zurückgelegt (Phasenunterschied 0) und setzen sich zu linear polarisiertem Licht zusammen, dessen Azimut  $45^\circ$  beträgt, falls sie, wie vorausgesetzt, gleiche Intensität besitzen.

Wird der Lichtweg des einen Bündels verändert z.B. durch Einschieben einer dünnen nichtabsorbierenden Schicht, so wird dadurch

eine Phasenverschiebung ohne Intensitätsänderung herbeigeführt. Dann besitzen die beiden Bündel bei der Wiedervereinigung einen Phasenunterschied. Beträgt dieser  $0$ ,  $\lambda$ ,  $2\lambda$ , usw., so entsteht nach der Wiedervereinigung linear polarisiertes Licht mit der ursprünglichen Schwingungsrichtung. Ist er dagegen  $\frac{1}{2}\lambda$ ,  $\frac{3}{2}\lambda$ ,  $\frac{5}{2}\lambda$ , usw., so entsteht ebenfalls linear polarisiertes Licht, dessen Schwingungsrichtung aber um  $90^\circ$  gedreht ist. Für einen Phasenunterschied von  $\frac{1}{4}\lambda$ ,  $\frac{3}{4}\lambda$ ,  $\frac{5}{4}\lambda$ , usw. entsteht links- oder rechtszirkuläres Licht, in allen andern Fällen elliptisches. Die entstandene Phasenverschiebung kann man kompensieren, indem man das andere Lichtbündel mit Hilfe einer einzuschaltenden Luftkuvette oder je einer Glasplatte gleicher und einer solchen mit veränderlicher Dicke (zwei gegeneinander verschiebbare Glaskeile) verzögert. Wenn das geschehen ist, tritt aus dem zweiten Kalkspatkristall wieder linear polarisiertes Licht in der ursprünglichen Richtung aus. Die Phasendifferenz  $0$  (Interferenz in nullter Ordnung) läßt sich natürlich nur mit zusammengesetztem Licht erkennen.

Wird in den Lichtweg des einen Bündels eine absorbierende Schicht eingeschaltet, dann entsteht eine Verminderung der Intensität und außerdem eine Phasenverschiebung. Die Folge davon ist, daß man im allgemeinen Fall elliptisch polarisiertes Licht erhält, dessen Schwingungsellipse beliebig orientiert sein kann. Achsenrichtung und Elliptizität könnte z.B. mit einem BABINET-Kompensator bestimmt werden.

Zweckmäßiger ist es, die Messung der Phasenänderung und der Intensitätsänderung getrennt durchzuführen. Dazu bringt man durch Drehen des Eingangspolarisators beide Bündel auf gleiche Intensität und bestimmt dann den Phasenunterschied wie bei nichtabsorbierenden Schichten. Die Intensitätsgleichheit beider Bündel wird auch hier am besten mit einer Photozelle oder einer Thermosäule festgestellt.

Wenn die Intensitätsgleichheit beider Bündel eingestellt ist, braucht man sich nur mehr von der Linearität nach der Wiedervereinigung der Bündel zu überzeugen. Man stellt den Analysator senkrecht zur Schwingungsrichtung des linear polarisierten Lichtes, das dem Phasenunterschied  $0$  entspricht und verändert den Druck in der Gaskuvette so lange, bis die Helligkeit des Gesichtsfeldes ein Minimum erreicht. Die Phasenmessung wird also anstatt auf eine Streifenverschiebung auf die Beobachtung einer Intensitätsänderung zurückgeführt.

Das  $\frac{1}{2}\lambda$  Blättchen, durch das die Schwingungsrichtung zwischen den Kalkspatplatten um  $90^\circ$  gedreht wird, paßt genau jeweils nur für eine Wellenlänge. Um die Anordnung von der Wellenlänge praktisch unabhängig zu machen, kann man an Stelle des  $\frac{1}{2}\lambda$ -Glimmerblättchens zwei FRISNELsche Parallelepipede (ähnlich wie in Fig. 4) einfügen. Das erste Parallelepipede verwandelt die beiden linear polarisierten Bündel in entgegengesetzt zirkuläre, das zweite Parallelepipede verwandelt sie

in lineare zurück, deren Schwingungsrichtung um  $90^\circ$  verdreht ist. Die Wirkungsweise der Parallelepipedes ist nahezu unabhängig von der Wellenlänge, da nur der geringe Einfluß der Dispersion eingeht, nicht das Verhältnis der Wellenlängen selbst wie beim  $\lambda/2$ -Blättchen.

Die Brauchbarkeit des Verfahrens in der beschriebenen Form hängt weitgehend ab von der Planparallelität und Gleichheit der Kalkspatplatten und von der Parallelität des Lichtbündels.

### § 5. Messung der absoluten Phase mit Hilfe eines Drehwinkels unter Verwendung von zirkular polarisiertem Licht.

An Stelle zweier linear polarisierter Bündel werden im folgenden zwei entgegengesetzt zirkulare benötigt. Sie können leicht mit Hilfe der in § 2 beschriebenen *Doppelspalt*-anordnung erzeugt werden. Dazu verdreht man die beiden  $\lambda/2$ -Glimmerblättchen so, daß zwei aufeinander senkrecht polarisierte Bündel entstehen. In ihren Strahlengang fügt man ein geeignet gedrehtes gemeinsames  $\lambda/4$ -Blättchen ein, das die beiden Bündel in entgegengesetzt zirkular polarisierte umwandelt oder man läßt beide Bündel durch ein FRESNELSches Parallelepiped gehen wobei sie unter  $+45^\circ$  und  $-45^\circ$  Azimut auf dieses auftreffen.

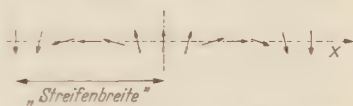


Fig. 3. Polarisationszustand des Gesichtsfeldes bei der Interferenz von zwei entgegengesetzt zirkularen Lichtbündeln ( $x$  Abstand von der Mitte des Gesichtsfeldes).

Über die entstehende Interferenzfigur ist folgendes zu sagen: Bekanntlich ergibt die Zusammensetzung zweier kohärenter entgegengesetzt zirkularer Lichtbündel unabhängig vom Phasenunterschied *lineares* Licht mit einer Schwingungsrichtung, die von der *Phasendifferenz* der beiden Bündel abhängt. In der Mitte des Gesichtsfeldes besitzen die Bündel den Phasenunterschied 0. Die Schwingungsrichtung liegt dann in der Mitte zwischen den beiden Schwingungsrichtungen, die hinter den beiden  $\lambda/2$ -Blättchen vorhanden sind. Je mehr man sich von der Mitte der Beugungsfigur entfernt, um so größer werden die infolge der geometrisch verschiedenen Wege erzeugten Phasendifferenzen. Dem entspricht bei monochromatischer Beleuchtung ein streifenloses Gesichtsfeld, bei dem die *Polarisationsrichtung* proportional dem Abstand von der Mitte der Beugungsfigur zunehmend *gedreht* ist (Fig. 3). Stellt man einen Analysator vor das Beobachtungsookular, dann erscheint das Streifensystem der Doppelspaltfigur mit gleichem Aussehen, wie man es mit linear polarisiertem oder mit unpolarisiertem Licht erhält. Eine Drehung des Analysators  $P_2$  bewirkt eine Streifenverschiebung und zwar entspricht eine Verdrehung um  $180^\circ$  einer Verschiebung um eine Streifenbreite.

Bringt man in das eine Bündel eine nichtabsorbierende Schicht, dann kann die dadurch entstehende *Phasenverschiebung* durch eine entsprechende *Drehung* des Analysators rückgängig gemacht werden und aus dieser läßt sich die Phasenverschiebung entnehmen.

Bei absorbierenden Schichten kann der Intensitätsausgleich mit Hilfe der Anordnung in Fig. 4 erreicht werden durch eine Veränderung des Azimuts des Eingangspolarisators ähnlich wie in § 4.

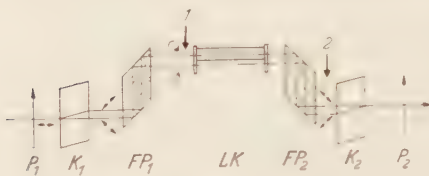


Fig. 4.  $P_1$ ,  $P_2$  Polarisator und Analysator,  $K_1$ ,  $K_2$  gleich dicke planparallele Kalkspatplatten, um  $45^\circ$  um die Bündelachse aus der Zeichenebene herausgedreht.  $FP_1$ ,  $FP_2$  zwei Fresnelsche Spiegel,  $LK$  Luftpumpe. Die Schicht ist Trügerplatte, an der bei der Messung der Phasenverschiebung mit zirkular polarisiertem Licht zwei Bündel mit linear polarisiertem Licht bei  $P_1$  und  $P_2$  in den Strahlengang des einen Bündels gebracht.

Diese Anordnungen lassen sich auch dazu benutzen, die Änderung des *Brechungsindex* im Magnetfeld (FARADAY-Effekt) oder im elektrischen Feld für *rechtszirkulares* Licht und für *linkszirkulares* Licht *getrennt* zu bestimmen. Wenn man beide Bündel durch die Substanz fallen läßt und am Ort beider Bündel die gleiche magnetische (elektrische) Feldstärke herstellt, so erhält man nur die *Differenz* der

Phasenverzögerungen, die die beiden entgegengesetzt zirkularen Bündel erleiden. Das, was man üblicherweise als Drehung der Polarisations-ebene bezeichnet, entspricht dieser Differenz.

Man kann das Feld aber auch so anordnen, daß nur *das eine* der beiden Bündel im Feld verläuft. Dann erhält man die Änderung des Brechungsindex für rechtszirkulares oder für linkszirkulares Licht *getrennt*. Dadurch wäre es möglich, auch in diesem Fall direkt zu beweisen, daß die Drehung der Polarisations-ebene auf einer Verschiedenheit des Brechungsindex für rechtszirkulares und linkszirkulares Licht beruht. Es ist möglich, daß die Änderung des Brechungsindex durch das Magnetfeld bei Stoffen, die ferromagnetische Sättigung zeigen, für rechts- und linkszirkulares Licht *verschiedenartig* verläuft. Aus Beobachtung der Drehung würde sich das nicht entnehmen lassen.

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut.



# Die Bestimmung der optischen Konstanten und der Schichtdicke absorbierender Schichten mit Hilfe der Messung der absoluten Phasenänderung.

Von

R. FLEISCHMANN und H. SCHOPPER, Hamburg\*.

Mit 5 Figuren im Text.

(Eingegangen am 22. Dezember 1950.)

Unter Benutzung der komplexen Amplitude, die aus einer Phasen- und einer Intensitätsmessung bestimmt wird, erhält man ein neues Verfahren zur Messung der optischen Konstanten [Gl. (2) und Fig. 4] und *gleichzeitig auch der Dicke* solcher absorbierender Schichten, bei denen Mehrfachreflexionen im Innern zu vernachlässigen sind. Die Dickenbestimmung bei undurchsichtigen Schichten war bisher auf optischem Wege nicht möglich. Das neue Verfahren wird auf Antimon-sulfid angewendet und damit für blaues, grünes und gelbes Licht  $n_2$ ,  $k$  und  $d$  bestimmt. Diese Substanz ermöglicht im roten Spektralbereich, wo sie nicht absorbiert, als Kontrolle eine Dickenmessung nach bekannten Methoden, die zu übereinstimmenden Ergebnissen führen.

Das Verfahren arbeitet bei senkrechter Inzidenz. Eine eventuelle Anisotropie, die bei schräger Inzidenz eine Rolle spielen kann, bleibt hier ohne Einfluß. Bei der Dickenbestimmung braucht die Schicht nicht verändert oder zerstört zu werden.

## § 1. Einleitung und Übersicht.

Seit den klassischen Arbeiten von DRUDE, QUINKE und VOIGT wurde eine große Zahl von Arbeiten über absorbierende Schichten veröffentlicht. Bei dem Studium der Literatur zeigt sich, daß alle angewandten Methoden im wesentlichen auf zwei zurückgehen. Die eine Gruppe von Verfahren bedient sich der *relativen Phasen und Intensitäten* (DRUDE, FÖRSTERLING u. a.), die andere benutzt die *Intensitäten allein* (MURMANN, GOOS u. a.). Da bei diesen Verfahren die für das Problem naturgemäßen Größen, nämlich die komplexen Amplituden nicht benutzt werden, sind diese Verfahren zwangsläufig mit erheblichen Komplikationen in der Auswertung verbunden. Die dazu erforderliche Messung der Phasen war aber bisher im allgemeinen Fall nicht möglich.

In dieser Arbeit soll untersucht werden, welche neuen Verfahren sich bei Verwendung der komplexen Amplitude für die Bestimmung der optischen Konstanten und der Schichtdicke im Falle dicker Schichten ergeben. Als dick sollen Schichten bezeichnet werden, bei denen Mehrfachreflexionen im Innern zu vernachlässigen sind. Der Extremfall besonders dünner Schichten soll in einer späteren Arbeit behandelt werden.

\* Auszugsweise vorgetragen auf der Physikertagung in Hamburg (April 1949).

Die Verfahren, die zur Bestimmung der optischen Konstanten dicker Schichten in Frage kommen, lassen sich folgendermaßen einteilen. Es werden gemessen:

a) Die relativen Phasen und relativen Intensitäten (FÖRSTERLING<sup>1</sup>). Die Auswertung ist kompliziert, die Schichtdicke kann bei undurchsichtigen Schichten *nicht* bestimmt werden. Störungen durch Anisotropie sind möglich.

b) Die Intensitäten allein (MURMANN, GOOS<sup>2</sup>). Bei diesem Verfahren benutzt man Intensitätsmessungen von beiden Seiten der Schicht und setzt voraus, daß die Oberflächenbeschaffenheit dieselbe ist. Der Einfluß der Meßfehler auf das Resultat ist groß. Die Schichtdicke ist optisch *nicht* bestimmbar. Sie wird meist durch Wägung ermittelt.

c) Die absoluten Phasen und Intensitäten (komplexe Amplituden) (vorliegende Arbeit). Die Auswertung ist einfach und ist ohne Vernachlässigungen möglich. Der Einfluß der Meßfehler auf das Resultat ist klein. Zur Bestimmung der optischen Konstanten werden nur Messungen an der Schicht von der Seite der Unterlage benutzt. Dieses Verfahren soll hier erstmalig angewendet werden.

Führt man auch Messungen auf der entgegengesetzten Seite der Schicht durch, so kann man auch die  $D$ ,  $k$  der Schicht bestimmen. Außerdem ist es möglich, festzustellen, ob die Oberflächenbeschaffenheit auf beiden Seiten der Schicht dieselbe ist, da das Problem überbestimmt ist (vier Meßgrößen, drei Unbekannte, nämlich  $n_2$ ,  $k$  und  $d$ , vgl. § 7). Bei den in a und b beschriebenen Verfahren läßt sich dagegen weder die Schichtdicke auf optischem Wege bestimmen, noch kann festgestellt werden, ob die Schicht frei von Oberflächenschichten ist. Dies wird vielmehr nur aus der Reproduzierbarkeit der Meßwerte geschlossen (vgl. z.B. HASS<sup>3</sup>). Die so gewonnenen Werte für die optischen Konstanten haben daher nur bedingte Gültigkeit und eine Streuung der Resultate verschiedener Autoren ist nicht erstaunlich.

Die Bestimmung der optischen Konstanten im *Inneren* der Schicht sowie die Ermittlung des Brechungsindex und der Dicke der *Oberflächenschicht* soll in einer späteren Arbeit behandelt werden.

### Experimentelle Anordnung.

Zunächst soll die zur Messung der absoluten Phasen benutzte Apparatur beschrieben werden. Der wesentliche Teil ist die zum Intensitätsausgleich benutzte Vorrichtung. Das Prinzip dieses Verfahrens wurde in der vorhergehenden Arbeit beschrieben, so daß hier nur kurz darauf eingegangen wird.

<sup>1</sup> FÖRSTERLING, K.: Ann. Phys. **30**, 745 (1937).

<sup>2</sup> MURMANN, H.: Z. Physik **80**, 161 (1932). — GOOS, F.: Z. Physik **100**, 95 (1936); **106**, 606 (1937).

<sup>3</sup> HASS, G.: Ann. Phys. **31**, 250 (1938).

## § 2. Messung der Phasenänderung bei Durchgang.

Die Phasenänderung beim Durchgang des Lichtes durch eine absorbierende Schicht ermittelt man aus der Verschiebung eines Interferenzstreifensystems. Zu seiner Erzeugung wurde ein Doppelspalt benutzt. Auf einer optischen Bank wurden in der angegebenen Reihenfolge nachstehende Geräte aufgestellt (Fig. 1): Eine Quecksilber-Hochdrucklampe, ein Wrattenfilter für die gewünschte Hg-Linie, Kondensorlinse, Polarisator  $P_1$  (meist Polarisationsfolie), ein verstellbarer Spalt, eine Abbildungslinse (Photoobjektiv  $f = 21$  cm), Doppelspalt mit zwei  $\lambda/2$ -Glimmerblättchen, eine Zylinderlinse (Achse senkrecht zum Spalt,  $f = 12,5$  cm), Analysator  $P_2$ , Film oder Okular.

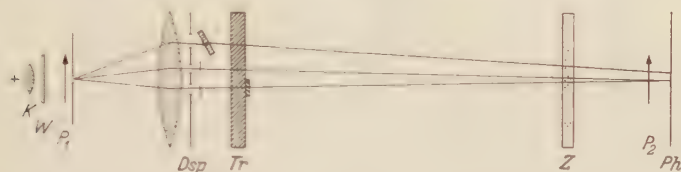


Fig. 1. Interferenzanordnung mit Intensitätsausgleich zur Messung der absoluten Phase.  $K$  Kondensor,  $W$  Wrattenfilter,  $P_1$  Polarisator,  $Dsp$  Doppelspalt; hinter jedem Spalt befindet sich ein  $\lambda/2$ -Glimmerblättchen. Neben dem Doppelspalt ein breiter Spalt (praktisch ohne Beugung) mit schräg gestellter Glasplatte dahinter. Er dient zur Erzeugung einer versetzten Nullmarke,  $Tr$  Trägerglasplatte mit planparalleler Schicht,  $Z$  Zylinderlinse (Achse senkrecht zum Spalt),  $P_2$  Analysator,  $Ph$  Photoplate.

Die Anordnung wird in folgender Weise justiert: Der Doppelspalt und die Zylinderlinse werden zunächst entfernt und mit der Abbildungslinse ein Bild des beleuchteten Spaltes in der Brennebene des Okulars entworfen. Dann wird der Doppelspalt hinter die Linse gesetzt. Es entstehen zwei Lichtbündel, die sich in einiger Entfernung hinter dem Doppelspalt überlappen und interferieren. Die Zylinderlinse wird so aufgestellt, daß sie den Doppelspalt auf die Brennebene des Okulars abbildet. Sie hat die Aufgabe, die Interferenzstreifen in ihrer Längsausdehnung zu verkürzen. Dadurch wird die Schärfe und Intensität der Streifen bedeutend erhöht. Die horizontale Lage ihrer Achse kann leicht eingestellt werden, da bei kleinen Abweichungen aus dieser Lage die Interferenzstreifen völlig unscharf werden.

Der erste beleuchtete Spalt muß so schmal gemacht werden, daß die Kohärenzbedingung erfüllt ist ( $2\gamma \cdot \sin u \ll \lambda/2$ , wobei  $\gamma$  die Spaltbreite und  $u$  den Öffnungswinkel des Lichtbündels bedeutet). Durch diese Forderung ist die maximale Helligkeit des Bildes beschränkt.

Für den Intensitätsausgleich wurde die Anordnung mit feststehenden Glimmerblättchen (siehe vorhergehende Arbeit) benutzt. Die ausgezeichneten Schwingungsrichtungen sind um  $45^\circ$  gegeneinander verdreht. Die Durchlaßrichtung des Analysators halbiert den Winkel zwischen den ausgezeichneten Richtungen der Glimmerblätter. Die Einstellung auf Intensitätsgleichheit erfolgt durch Drehen des Polarisators  $P_1$ .

Die genaue Messung der Streifenverschiebung bereitete erhebliche Schwierigkeiten. Nach mehreren Versuchen, die alle nur eine Genauigkeit von  $\frac{1}{50}$  Streifenbreite lieferten, wurde dazu übergegangen, die Streifen zu photographieren und mit Hilfe eines Mikrophotometers auszumessen. Mit Hilfe eines breiten Spaltes und einer schräg gestellten Glasplatte (Fig. 1) wurde eine Nullmarke erhalten, die bei kleinen Bewegungen der Trägerplatte mit Schicht ihre relative Lage bezüglich der Interferenzstreifen nicht ändert.

Bei der Messung wird die Trägerplatte mit Schicht zunächst so justiert, daß ein Lichtbündel durch die Schicht läuft (Fig. 1). Die

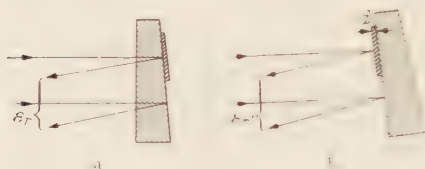


Fig. 2 a u. b. a Reflexion in Gas; b Reflexion in Luft.  $\epsilon_F$  ist die Differenz der Phasensprünge an den Trennflächen Metall-Glas und Luft-Glas.  $\epsilon_F$  enthält außer den Phasensprüngen auch den geometrischen Wegunterschied  $2d$ . Das an Luft-Glas getroffene Bündel erleidet im Falle a keinen Phasensprung, im Falle b einen solchen von  $\frac{1}{2}$  Wellenlänge.

Interferenzstreifen werden photographiert. Dann wird die Trägerplatte verschoben, so daß kein Bündel mehr durch die Schicht tritt. Es wird eine zweite Aufnahme der Interferenzstreifen auf dieselbe Platte gemacht, aus der die Nulllage der Interferenzstreifen entnommen wird. Beide Aufnahmen werden in der gleichen Höhe der Streifen mit dem KOCH-Goosschen Mikrophotometer registriert.

Die Photometerkurven wurden mit einem Meßmikroskop ausgewertet. Die Genauigkeit ist beschränkt durch die photometrische Bestimmtheit der Streifen. Sie beträgt bestenfalls etwa  $\frac{1}{250}$  Streifenbreite  $\approx 1,5$ . Die Belichtungszeiten lagen zwischen  $\frac{1}{2}$  sec und 25 min.

Ein Teil der Messungen wurde mit einem vereinfachten Verfahren ausgeführt, wobei jedoch der Intensitätsausgleich in ähnlicher Weise erfolgte. Diese Methode soll in einer späteren Arbeit beschrieben werden.

### § 3. Messung der Phasenänderung bei Reflexion.

Die oben beschriebene Anordnung dient zur Messung der Phasenänderung bei Durchgang des Lichtes durch die Schicht. Sie kann aber ohne weiteres auch zur Bestimmung des Phasensprunges bei Reflexion des Lichtes an der Schicht benutzt werden. Dazu braucht nur die Zylinderlinse, der Analysator und die Photoplatte auf eine zweite optische Bank gestellt zu werden, die im spitzen Winkel zur ersten steht. Die Messung erfolgt ähnlich wie in § 2.

Man hat bei Reflexion an der absorbierenden Schicht zwei Fälle zu unterscheiden (Fig. 2): a) Reflexion von der Seite der Unterlage (Reflexion in Glas), b) Reflexion von der Luftseite (Reflexion in Luft).



Im ersten Falle (Fig. 2a) rührt die Phasendifferenz der beiden reflektierten Bündel nur von den verschiedenen Phasensprüngen her, die sie an der Trennfläche Metall—Glas bzw. Luft—Glas erleiden.

Im zweiten Falle (Fig. 2b) dagegen erfährt das nicht an der Schicht reflektierte Bündel eine zusätzliche Phasenverzögerung, da es einen um die doppelte Schichtdicke längeren Weg zurückzulegen hat. Beide Fälle werden später benutzt. Bei der Reflexion in Glas wird die Reflexion an der Vorderfläche der Glasunterlage durch Verwendung einer schwach keilförmigen Platte ausgeschaltet. Die Apparatur wird im folgenden nur zur Messung der Phasenänderungen bei annähernd senkrechter Inzidenz benutzt, kann jedoch zu Messungen bei beliebigem Einfallswinkel verwendet werden.

#### § 4. Messung der Amplituden-(Intensitäts-)änderung.

Den absoluten Betrag der komplexen Amplitude gewinnt man aus Intensitätsmessungen<sup>1</sup>. Zur Messung der Intensitäten wurde eine im hiesigen Institut vorhandene Apparatur<sup>2</sup> benutzt. Als Lichtquelle diente eine Quecksilberdampf Lampe mit Doppelmonochromator. Die Intensitätsmessung erfolgte mit Hilfe einer Thermosäule mit Galvanometer. Die Meßgenauigkeit beträgt etwa 0,5% der einfallenden Intensität.

#### Ableitung der Formeln zur Bestimmung der optischen Konstanten und der Dicke.

Es werden die Gleichungen zur Bestimmung der optischen Konstanten und der Schichtdicke abgeleitet. Dabei wird stets vorausgesetzt, daß die Schicht so dick ist, daß Mehrfachreflexionen im Innern vernachlässigt werden können. Das ist der Fall, wenn die Intensität bereits bei zweimaligem Durchgang verschwindend klein geworden ist, wenn also  $e^{-k \cdot 2\pi \cdot 2d/\lambda} \ll 1$  ist.

#### § 5. Erstes Auswertungsverfahren.

(Bestimmung der optischen Konstanten mit reflektiertem Licht.)

Da Mehrfachreflexionen im Innern der Schicht vernachlässigt werden sollen, genügt es, nur eine Grenzfläche zu betrachten. Um welche es sich dabei handelt, ist zunächst gleichgültig. Die im folgenden vorkommenden deutschen Buchstaben bedeuten stets komplexe Größen. Es sei  $n_1$  der Brechungsindex des Mediums vor der absorbierenden Schicht,  $n_2$  der Brechungsindex in der Schicht und  $S_r$  das Verhältnis der komplexen Amplituden vor und nach der Reflexion oder wie man meist kurz sagt, indem man die Amplitude des einfallenden Lichtes

<sup>1</sup> Bekanntlich ist die Intensität dem Quadrat der Amplitude proportional.

<sup>2</sup> Goos, F.: Z. Physik **100**, 95 (1936).

gleich 1 gesetzt denkt „die komplexe Amplitude des reflektierten Lichtes“. Dann gilt bekanntlich bei senkrechtem Einfall:

$$S_r e^{i\epsilon_r} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}. \quad (1)$$

(Bei der Phase bedeutet positives Vorzeichen stets Beschleunigung, negatives Verzögerung.)

Es interessiert hier nur der Fall, daß das Medium vor der Schicht nicht absorbiert (Glas oder Luft, d. h.  $n_1 = n_1$  ist reell. Für den Brechungsindex der Schicht gilt  $n_2 = n_2 - i k$ , wobei  $k$  der Absorptionskoeffizient der Schicht ist<sup>1</sup>).

(1) ist nach  $n_2$  aufzulösen. Dazu ist es zweckmäßig, den Ausdruck

$$\frac{1 - S_r e^{i\epsilon_r}}{1 + S_r e^{i\epsilon_r}} = \frac{n_2 - i k}{n_1}$$

zu bilden. Indem man links mit  $1 - S_r e^{-i\epsilon_r}$  erweitert, entsteht auf der linken Seite

$$\frac{1 - i 2 S_r \sin \epsilon_r + S_r^2}{1 + 2 S_r \cos \epsilon_r + S_r^2}.$$

Nunmehr kann leicht Real- und Imaginärteil getrennt werden und man erhält

$$\left. \begin{aligned} n_2 &= n_1 \frac{1 - S_r^2}{1 + 2 S_r \cos \epsilon_r + S_r^2}, \\ k &= n_1 \frac{2 S_r \sin \epsilon_r}{1 + 2 S_r \cos \epsilon_r + S_r^2}. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Die reflektierte Intensität  $I_r = S_r^2$  und die absolute Phasenänderung  $\epsilon_r$  wird an der Trennfläche Unterlage-Schicht gemessen. Bei dieser Reflexion ist die gemessene Phasenänderung direkt der Phasensprung. Mit Hilfe der Gl. (2) erhält man dann die optischen Konstanten der Schicht ( $n_1$  = Brechungsindex des Glases).

Es ist zu bemerken, daß die Gl. (2) trotz ihrer Einfachheit für unendlich dicke Schichten *streng* gelten, während man z. B. beim DRUDE'schen Verfahren (relative Phasen und Amplituden) auf Näherungen angewiesen ist<sup>2</sup>.

### § 6. Bestimmung der Schichtdicke.

Die Schichtdicke kann bestimmt werden, wenn man auch die Messung der absoluten Phasenänderung bei Reflexion an der anderen Trennfläche (Schicht-Luft) heranzieht und die aus (2) erhaltenen Werte von  $n_2$  und  $k$  als bekannt voraussetzt. Diese Phasenänderung setzt sich

<sup>1</sup>  $k$  ist definiert durch die Gleichung  $I = I_0 \cdot e^{-2\pi k \cdot d/\lambda}$ , wo  $d$  die Schichtdicke und  $\lambda$  die Wellenlänge des Lichtes im Vakuum bedeutet ( $k = n_2 \kappa$ ).

<sup>2</sup> POHL, R. W.: Optik, 7. u. 8. Aufl., S. 166. 1948.

aus zwei Anteilen zusammen (Fig. 2): Erstens erfährt das an der Schicht reflektierte Bündel einen Phasensprung  $q_r$ , zweitens erleidet das am Glas reflektierte Bündel eine Verzögerung  $-2d/\lambda$ , da es einen um die doppelte Schichtdicke längeren Weg zurückzulegen hat. Berücksichtigt man schließlich noch den Phasensprung 0,5, den das am Glas reflektierte Bündel erfährt, so erhält man für die direkt beobachtbare Phasendifferenz  $\varepsilon_r$  die Beziehung (die Phasen werden in Bruchteilen der Wellenlänge gemessen):

$$\varepsilon_r = q_r - 0,5 + 2d/\lambda \quad (3)$$

( $\lambda$  = Wellenlänge des Lichtes im Vakuum).

$q_r$  läßt sich mit den oben aus Beobachtungen an der anderen Oberfläche gemessenen optischen Konstanten aus Gl. (1) berechnen, wenn man den Brechungsindex der Glasunterlage  $n_1$  durch den Brechungsindex der Luft  $n_3=1$  ersetzt. Man findet

$$\operatorname{tg} q_r = \frac{-2n_3k}{n_2^2 - n_3^2 + k^2}. \quad (4)$$

In Gl. (3) sind damit alle Größen bekannt außer der Schichtdicke  $d$ , die daraus gefunden werden kann<sup>1</sup>.

Das Verfahren ist bei beliebig dicken Schichten durchführbar. Dies war bei den bisherigen Methoden nicht oder nur in unzulänglicher Weise möglich. Die Verfahren, die auf Intensitätsmessungen allein beruhen, liefern die Schichtdicke überhaupt nicht. Sie wird meist durch Wägung bestimmt, wobei die Annahme gemacht wird, daß die Dichte der dünnen Schichten mit derjenigen des kompakten Metalles übereinstimmt. Das FÖRSTERLINGSCHE Verfahren liefert die Schichtdicke nur bei durchsichtigen Schichten. Es besteht ferner noch die Möglichkeit, die Schichten in nichtabsorbierende umzuwandeln (z.B. Jodsilber) oder eine zweite Schicht darüber zu dampfen. Bei beiden Verfahren ist die Schicht jedoch für weitere Messungen unbrauchbar. Außerdem treten hierbei weitere Ursachen für Unsicherheiten auf, z.B. die Tatsache, daß bei der Umwandlung von Silber in Jodsilber die Schichtdicke um ein Vielfaches zunimmt, und daß man Abweichungen in der Schichtdicke bis zu 25 % erhält, je nachdem, mit welchem Metall übergedampft wird<sup>2</sup>.

### § 7. Zweites Auswertungsverfahren und Kontrollmöglichkeiten.

Ausgehend von Gl. (1) kann man auf graphischem Weg  $n_2$  und  $k$  leicht erhalten. Dieses Auswertungsverfahren ermöglicht es, den Einfluß der Meßfehler und den von Oberflächenschichten (unter Zuhilfenahme

<sup>1</sup> Dabei wird vorausgesetzt, daß keine Störungen durch Oberflächenschichten vorhanden sind. Wie groß sie sind, kann mit Hilfe der noch nicht herangezogenen Amplitude  $S_r$  abgeschätzt werden (vgl. § 7).

<sup>2</sup> TOLANSKY, S.: J. Phys. Radium **II**, 373 (1950).

von  $I_r - S_r^2$ ) auf das Resultat in anschaulicher Weise zu überblicken. Dadurch wird ersichtlich, welchen Vorteil die Verwendung der komplexen Amplitude an Stelle der Intensität allein mit sich bringt.

Man bestimmt in Gl. (4) den absoluten Betrag der beiden Seiten und erhält  $a$ ; außerdem bildet man den Quotienten Imaginarteil durch Realteil und erhält  $b$ . So entsteht:

$$I_r = \frac{(n_1 - n_2)^2 + k^2}{(n_1 + n_2)^2 + k^2} = a; \quad \operatorname{tg} \epsilon_r = \frac{2n_1 k}{n_1^2 - n_2^2 - k^2} = b. \quad (5)$$

Hierbei bedeutet  $I_r$  die Intensität,  $\epsilon_r$  die Phasenänderung bei Reflexion an der Trennfläche Glas-Schicht,  $n_1$  bzw.  $n_2$  den Brechungsindex der Glasunterlage bzw. der Schicht und  $k$  den Absorptionskoeffizienten der Schicht. Die Auflösung der beiden Gleichungen nach  $n_2$  und  $k$  erfolgt am besten graphisch, da es sich um zwei Kreisgleichungen in den beiden Unbekannten  $n_2$  und  $k$  handelt. Eine leichte Umformung liefert die beiden Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} (n_2 - \frac{1+a}{1-a} n_1)^2 + k^2 &= n_1^2 \frac{4a}{(1-a)^2}, \\ n_2^2 + \left(k + \frac{n_1}{b}\right)^2 &= n_1^2 \left(1 + \frac{1}{b^2}\right). \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Durch Vergleich mit der bekannten Kreisgleichung

$$(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 = R^2$$

erhält man die Koordinaten der Mittelpunkte  $M_1$  und  $M_2$  und die Radien  $R_1$  und  $R_2$  der beiden Kreise (hierbei wird  $n_2 = x$  und  $k = y$  gesetzt):

$$\left. \begin{aligned} M_1 &= \left(\frac{1+a}{1-a} n_1, 0\right), & M_2 &= (0, -n_1/b), \\ R_1 &= n_1 \sqrt{\frac{4a}{(1-a)^2}}, & R_2 &= n_1 \sqrt{1 + 1/b^2}. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Zur Bestimmung der optischen Konstanten der Schicht werden also auch hier zunächst die Meßwerte von  $I_r$  und  $\epsilon_r$  benutzt. Für die Dickenbestimmung wird wie in § 6 die Messung von  $\epsilon_r$  verwendet. Nicht gebraucht wurde dagegen die in Luft reflektierte Intensität  $I_r$ . Man gewinnt aus ihr genau so wie aus  $I$ , einen weiteren Kreis. Er kann dazu benutzt werden, um festzustellen, ob die Oberflächenbeschaffenheit auf beiden Seiten der Schicht die gleiche ist. Wenn dies der Fall ist, dann muß dieser dritte Kreis durch den Schnittpunkt der beiden schon vorhandenen hindurchgehen. Andernfalls hat man es mit Oberflächenschichten zu tun.

Aus der Kreisdarstellung läßt sich der Einfluß der Meßfehler auf das Resultat ohne weiteres erkennen. Im allgemeinen schneiden sich



die beiden Kreise, die aus  $I$ , und  $\varepsilon$ , gewonnen wurden, annähernd rechtwinklig, d.h. der Einfluß der Meßfehler auf das Resultat ist klein. Die beiden Kreise dagegen, die aus den Intensitäten bestimmt wurden, schneiden sich unter äußerst spitzem Winkel (Fig. 4). Dies bedeutet, daß schon kleine Meßfehler das Resultat stark beeinflussen. Dies ist der Hauptfehler der Methoden, die mit den Intensitäten allein arbeiten.

### § 8. Bestimmung der Schichtdicke aus der Phasenänderung bei durchgehendem Licht.

Ist die Schicht zwar so dick, daß noch Licht durch sie hindurchtritt, aber dick genug, daß im Innern keine Mehrfachreflexionen auftreten, dann ergibt die Messung der Phase des durchgegangenen Lichtes eine weitere Kontrollmöglichkeit mit leicht auswertbaren Verhältnissen.

Die Phasenänderung des durchgegangenen Lichtes setzt sich aus zwei Anteilen zusammen. Erstens ergibt sich eine Phasenverzögerung infolge des von 1 verschiedenen Brechungsindex der Schicht. Zweitens erfährt das Licht an jeder der beiden Grenzflächen der Schicht einen Phasensprung. Faßt man diese beiden Phasensprünge zu einer Größe  $\varphi_0$  zusammen, so erhält man für die Phasenänderung des durch die Schicht gehenden Bündels

$$\varphi_d = -n_2 \cdot d/\lambda + \varphi_0. \quad (8)$$

$\varphi_0$  gewinnt man aus der Gleichung

$$\operatorname{tg} \varphi_0 = \frac{k(n_2^2 + k^2 - n_1 n_3)}{n_2(n_1 + n_2)(n_2 + n_3) + k^2(n_1 + n_2 + n_3)}. \quad (9)$$

Diese Gleichung kann man in anschaulicher Weise gewinnen, indem man die Phasensprünge beim Eintritt in das Metall bzw. beim Austritt aus ihm getrennt berechnet und sie dann addiert. Beim Übergang von Medium 1 nach Medium 2 (Metall) gilt die bekannte FRESNELSche Formel:

$$S_{12} e^{i\varphi_{12}} = \frac{2n_2}{n_1 + n_2} \quad (n_2 = n_2 - i k).$$

Daraus findet man

$$\operatorname{tg} \varphi_{12} = \frac{-n_1 k}{(n_1 + n_2)n_2 + k^2}.$$

Analog gilt für den Übergang von Medium 2 nach Medium 3 die Gleichung

$$S_{23} e^{i\varphi_{23}} = \frac{2n_3}{n_2 + n_3},$$

woraus folgt

$$\operatorname{tg} \varphi_{23} = \frac{k}{n_2 + n_3}.$$

Bildet man mit Hilfe des Additionstheorems für den Tangens den Ausdruck für  $\operatorname{tg}(\varphi_{12} + \varphi_{23}) = \operatorname{tg} \varphi_0$ , so erhält man Gl. (9). Bei diesem

Ableitverfahren ist vorausgesetzt, daß die beiden Phasensprünge von der Schichtdicke unabhängig sind<sup>1</sup>.

Es ist bemerkenswert, daß  $q_{12}$  auch dann von  $q_{23}$  verschieden ist, wenn die an die absorbierende Schicht angrenzenden Medien gleich sind ( $n_1 = n_3$ ). Daher ist auch bei freitragenden Schichten  $q_0$  von Null verschieden.

Gemessen wird die Phasendifferenz  $\epsilon_d$  der beiden Lichtbündel; um daraus die Dicke der Schicht zu bestimmen, muß berücksichtigt werden, daß das eine Lichtbündel durch die Schicht (Phasenbeschleunigung  $q_d$ ), das andere durch Luft läuft (Phasenbeschleunigung  $-d/\lambda$ ). Da der Brechungsindex der Luft  $n_3=1$  ist, gilt offenbar

$$\epsilon_d = \varphi_d - (-d/\lambda) = -(n_2 - 1)d/\lambda + \varphi_0. \quad (12)$$

(Phasenverzögerungen werden stets negativ gerechnet.) In Gl. (12) sind alle Größen bekannt, außer der Schichtdicke  $d$ , die daraus gewonnen werden kann.

## Anwendung des Verfahrens auf Antimonsulfidschichten.

### § 9. Bestimmung der optischen Konstanten und der Dicke im Gebiet starker Absorption.

Die im vorhergehenden Abschnitt angegebene Methode wurde benutzt, um die optischen Konstanten und die Schichtdicke von zwei Antimonsulfidschichten bei verschiedenen Wellenlängen zu bestimmen. Antimonsulfid hat die Besonderheit, daß es für rotes Licht praktisch absorptionsfrei ist, während es grünes und blaues Licht stark absorbiert. Die Messungen mit rotem Licht liefern einen Kontrollwert für die Schichtdicke nach bekannten Methoden. Die Tatsache, daß sich für

<sup>1</sup> Auf strengerem Wege erhält man  $\varphi_0$ , wenn man von der komplexen Amplitude für das durchgehende Licht ausgeht. Nach HAMMER (Z. techn. Phys. 1943, Nr 8, 169) gilt:

$$S_d e^{i q d} = \frac{(1+f)(1+g) e^{-i \alpha} e^{-\beta}}{(1+g)(1+f)} \quad (10)$$

Dabei sind  $f$ ,  $g$  und  $h$  Funktionen der optischen Konstanten der Schicht und der beiden angrenzenden Medien, die jedoch die Schichtdicke nicht enthalten.  $\alpha$  und  $\beta$  sind Abkürzungen für  $\beta = 2\pi k d/\lambda$  und  $\alpha = 2\pi n_2 d/\lambda$ . Multipliziert man (10) mit  $e^{i \alpha}$ , so steht auf der linken Seite im Exponenten der Winkel  $q_d + \alpha$ . Dies ist aber nach Gl. (8)  $\varphi_0$ . Dividiert man Imaginär- durch Realteil der Gl. (10), so ergibt sich

$$\operatorname{tg} \varphi_0 = \frac{A + B e^{-2\beta}}{C + D e^{-2\beta}}. \quad (11)$$

$A$ ,  $B$ ,  $C$  und  $D$  sind entstanden aus  $f$ ,  $g$  und  $h$ , enthalten also die Schichtdicke nicht. Im Falle dicker Schichten ( $e^{-2\beta} \ll 1$ ) wird  $\varphi_0$  von der Schichtdicke unabhängig. Aus (11) gewinnt man leicht Gl. (9).

die übrigen Wellenlängen nach dem neuen Verfahren die gleichen Schichtdicken ergeben, zeigt seine Zuverlässigkeit und Brauchbarkeit.

Von der Doppelbrechung wurde hier abgesehen. Die beobachteten Werte der optischen Konstanten sind effektive Mittelwerte („effektiver Brechungsindex“).

Die Schichten wurden durch Aufdampfen im Hochvakuum hergestellt. Die Verdampfungsapparatur ist in der folgenden Arbeit beschrieben.

Für die Intensitäten und Phasen ergaben die Messungen für zwei Schichten mit verschiedener Dicke folgende Werte:

Tabelle 1.

	$I_r$ in %	$\epsilon_r$	$I_r'$ in %	$\epsilon_r'$	$I_d$ in %	$\epsilon_d$
Schicht Nr. 1						
$\lambda = 436 \text{ m}\mu$	13	0,424	25	0,988	$\approx 0$	—
$\lambda = 546 \text{ m}\mu$	15	0,457	28	0,857	15	0,854
$\lambda = 578 \text{ m}\mu$	19	0,480	33	0,720	37	0,994
Schicht Nr. 2						
$\lambda = 436 \text{ m}\mu$	15	0,424	28	0,681	4	0,602
$\lambda = 546 \text{ m}\mu$	15	0,455	28	0,550	29	0,561
$\lambda = 578 \text{ m}\mu$	18	0,480	32	0,491	28	0,631

Die Phasen wurden in Streifenbreiten, die Intensitäten in Prozenten der einfallenden Intensität angegeben. Die Meßgenauigkeit beträgt etwa 0,005 Streifenbreiten bei den Phasen und 0,5% bei den Intensitäten. Bei der Schicht Nr. 1 konnte  $\epsilon_d$  für  $\lambda = 436 \text{ m}\mu$  nicht gemessen werden, da die durchgehende Intensität zu gering war.

1. *Erstes Auswertungungsverfahren.* Mit Hilfe der Gl. (2), (3), (4) und (12) wurden die effektiven optischen Konstanten und die Schichtdicke berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben. Die Werte für  $\lambda = 700 \text{ m}\mu$  sind mit Hilfe des in § 10 beschriebenen Verfahrens gewonnen.

Die Phase  $\epsilon_r$  bezieht sich auf Reflexion in Luft,  $\epsilon_d$  auf Durchgang.  $n_2$  und  $k$  werden aus der Reflexionsbeobachtung von der Seite der Unterlage her abgeleitet. Bei der Reflexionsmessung von der Luftseite

Tabelle 2.

	Schicht Nr. 1				Schicht Nr. 2			
$\lambda$ in $\text{m}\mu$	436	546	578	700	436	546	578	700
$n_2$	2,6	3,2	3,7	5,1	2,7	3,1	3,5	4,8
$k$	0,98	0,60	0,49	$\approx 0$	1,11	0,78	0,43	$\approx 0$
$d$ in $\text{m}\mu$								
aus $\epsilon_r'$	205	(228)	205		138	143	139	
aus $\epsilon_d$	—	209	211	214	147	141	143	138
$-1\pi k \frac{d}{\lambda}$								
$e$	0,003	0,05	0,1	1	0,01	0,08	0,27	1

her wird ausgenutzt, daß das Bündel, das nicht durch die Schicht gegangen ist, einen um  $2d$  längeren Weg zurücklegen muß. Aus  $\epsilon_r$  kann daher die Dicke  $d$  gefunden werden [Gl. (3)]. Verwendet man dagegen die Phasenänderung beim Durchgang, dann geht die optische Wegdifferenz der beiden Bündel, also im wesentlichen  $(n_2 - 1)d$  und die Phasensprünge an den Trennflächen der Medien ein. Man erhält daher auch aus der Beobachtung der Phasenänderung bei Durchgang die

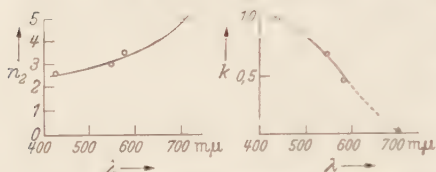


Fig. 3. Effektiver Brechungsindex  $n_2$  und Absorptionskoeffizient  $k$  von Armin nach dem ersten. Abhängigkeit von der Wellenlänge nach Tabelle 2.

Dicke  $d$  [Gl. (12)]. Dabei wird vorausgesetzt, daß die Schicht einheitlich aufgebaut ist und überall das gleiche  $n_2$  und  $k$  hat.

Die Absicht der Tabelle 2 ist, zu zeigen, daß sich die gleiche Schichtdicke ergibt bei verschiedenen Wellenlängen, wo  $n_2$  und  $k$  jeweils ganz verschiedene Werte besitzen. Weiter unten wird gezeigt, daß sich dieselben Schichtdicken auch mit rotem Licht ergeben, d.h. auch im Falle, wo keine Absorption vorhanden ist.

In der letzten Zeile der Tabelle 2 wurde der Wert von  $\epsilon_r^2$  angegeben. Dieser ist ein Maß dafür [Gl. (10)], ob die Mehrfachreflexionen im Innern der Schicht vernachlässigt werden können. Bei blauem und grünem Licht ist die Bedingung  $\epsilon_r^2 \gg 1$  hinreichend erfüllt, bei gelbem

dagegen nur in grober Näherung. Der Verlauf der effektiven optischen Konstanten in Abhängigkeit von der Wellenlänge ist in Fig. 3 dargestellt. Es wurde das

Tabelle 3

	Mittelpunkt	Radius
Kreis aus $I_r$	$x = 1,89 \quad y = 0 \quad (M_2)$	1,21
Kreis aus $\epsilon_r$	$x = 0 \quad y = 2,86 \quad (M_3)$	3,21
Kreis aus $I_v$	$x = 1,70 \quad y = 0 \quad (M_1)$	1,38

Mittel aus den Werten für die beiden Schichten gebildet. Die Unsicherheit der Werte von  $n_2$ ,  $k$  und  $d$  beträgt etwa 5%.

2. *Zweites Auswertungsverfahren.* Für eine Schicht (Nr. 1) und  $\lambda = 436 \text{ m}\mu$  soll die Auswertung der Meßergebnisse mit dem zweiten Auswerteverfahren wiederholt werden. Die Gl. (7) liefern für die Mittelpunkte und Radien der Kreise die Werte der Tabelle 3.

Die Kreise sind in Fig. 4 dargestellt. Man erkennt, daß die aus  $I_r$  und  $\epsilon_r$  gewonnenen Kreise die gleichen Werte  $n_2$  und  $k$  liefern, wie die erste Methode. Diese beiden Kreise schneiden sich annähernd rechtwinklig, d.h. der Einfluß der Meßfehler auf das Resultat ist gering. Die beiden Intensitätskreise schneiden sich dagegen unter sehr spitzem Winkel, so daß der Schnittpunkt nur schlecht definiert ist. Änderungen der Intensitäten innerhalb der Fehlergrenze ergeben völlig verschiedene



Schnittpunkte. Die Schnittpunkte der beiden Intensitätskreise mit dem Phasenkreis stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit überein. Dies bedeutet, daß die Oberflächenbeschaffenheit der Schicht auf beiden Seiten die gleiche ist und daher keine Störungen durch Oberflächenschichten vorliegen.

Die Kreisdarstellungen beider Schichten für die übrigen Wellenlängen sind der Fig. 4 ganz analog. Dabei soll von ihrer Wiedergabe abgesehen werden.

### § 10. Bestimmung der Dicke im absorptionsfreien Gebiet (rotes Licht).

Da Antimonsulfid für rotes Licht praktisch absorptionsfrei ist, sollen zunächst die Formeln für eine nichtabsorbierende Schicht mit Mehrfachreflexionen im Innern angegeben werden. Für die reflektierte und durchgehende Amplitude gelten nach HAMMER<sup>1</sup> die Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} S_r e^{i\varphi_r} &= \frac{r_1 + r_2 \cdot e^{-2i\alpha}}{1 + r_1 r_2 \cdot e^{-2i\alpha}}; \\ S_d e^{i\varphi_d} &= \frac{(1 + r_1)(1 + r_2) \cdot e^{-i\alpha}}{1 + r_1 r_2 \cdot e^{-2i\alpha}}. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Dabei sind folgende Abkürzungen benutzt worden:

$$r_1 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}, \quad r_2 = \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3}, \quad \alpha = 2\pi n_2 \cdot d / \lambda.$$

Aus Gl. (13) erhält man für die Intensitäten

$$\left. \begin{aligned} I_r &= \frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos 2\alpha}{1 + r_1^2 r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos 2\alpha}, \\ I_d &= \frac{n_3}{n_1} \cdot \frac{(1 - r_1^2)(1 + r_2^2)}{1 + r_1^2 r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos 2\alpha}. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Die reflektierte Intensität  $I_r$  ist die Summe aller Bündel, die an der einen oder an beiden Trennflächen ein- und mehrfach reflektiert worden sind. Der Ausdruck für  $I_r$  ist bezüglich  $r_1$  und  $r_2$  symmetrisch, d. h. daß bei absorptionsfreien Schichten die in Luft bzw. Glas reflektierten Intensitäten einander gleich sind.

Für die Phase des durch die Schicht gehenden Lichtes einschließlich der mehrfach im Innern reflektierten Bündel ergibt sich nach Gl. (13)

$$\operatorname{tg} \varphi_d = -\frac{n_1 n_3 + n_2^2}{n_2 (n_1 + n_3)} \cdot \operatorname{tg} \left( 2\pi \frac{n_2 d}{\lambda} \right). \quad (15)$$

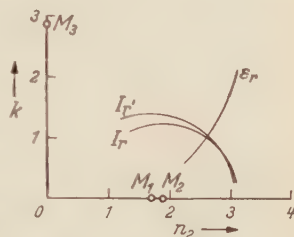


Fig. 4. Bestimmung des effektiven Brechungsindex  $n_2$  und des Absorptionskoeffizienten  $k$  der Antimonsulfidschicht Nr. 1 für  $\lambda = 435 \text{ m}\mu$  ( $n_2 = 2,6$ ;  $k = 1,0$ ). (Koordinaten der Mittelpunkte und Radien der Kreise nach Tabelle 3,  $n_2$  als  $x$ -Koordinaten,  $k$  als  $y$ -Koordinaten aufgetragen.)

<sup>1</sup> HAMMER, K.: Z. techn. Phys. 24, 169 (1943).

(Der vor dem Tangens stehende Bruch rührt von der Mehrfachreflexion im Innern der Schicht her. Würde man diese vernachlässigen, so erhielte man  $\varphi_d = -n_2 \cdot d/\lambda$ .)

Die Verzögerung des nicht durch die Schicht gehenden Bündels beträgt  $-d/\lambda$ , da der Brechungsindex der Luft  $n_3 = 1$  ist. Man mißt also die Differenz

$$\varepsilon_d = \varphi_d - (-d/\lambda) = \varphi_d + d/\lambda. \quad (16)$$

Für die Messungen mit rotem Licht wurden die Linien und Banden des Hg-Spektrums benutzt, deren Schwerpunkt bei 700 m $\mu$  liegt. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4.

	$I_r$ in %	$I_r'$ in %	$I_d$ in %	$\varepsilon_d$
Schicht Nr. 1	44	43,5	52	-1,271
Schicht Nr. 2	20	20	79	-0,765

Die Tatsache, daß  $I_r$  und  $I_r'$  innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmen, ist ein Beweis dafür, daß die Schichten praktisch nicht absorbieren [Gl. (14)]. Dies geht auch daraus hervor, daß  $I_r + I_d$  annähernd 100% ergibt.

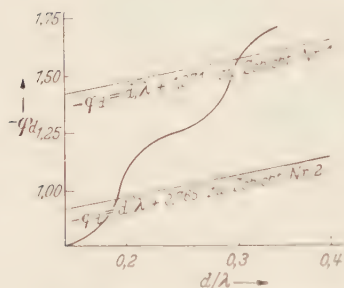


Fig. 5. Bestimmung der Schichtdicke von Antimonsulfidschichten mit rotem Licht ( $\lambda = 700 \text{ m}\mu$ ,  $\varphi_d$  in Streifenbreiten). Phasenänderung  $\varphi_d$  des durch die Schicht gehenden Bündels  $a$  in Abhängigkeit von  $n_2$  und  $d$  [geschwängelte Kurve, Gl. (15)],  $b$  in Abhängigkeit von der gemessenen Phasendifferenz  $\varepsilon_d$  und  $d$  [Geraden, Gl. (16)].

Um die Schichtdicke  $d$  und  $n_2$  zu erhalten, stehen zwei unabhängige Beziehungen zur Verfügung: Die gemessene Größe  $I_r$  (oder auch  $I_d$ ) ist nach (14) und ebenso die gemessene Größe  $\varepsilon_d$  nach (16) [wobei  $\varphi_d$  nach Gl. (15) eingesetzt wird] eine Funktion von  $n_2$  und  $d$ . Die beiden Gleichungen lassen sich nicht ohne weiteres lösen. Man erhält eine Näherung für  $n_2$ , indem man auf der rechten Seite von (15) das Glied vor dem Tangens gleich 1 setzt, d.h. man ersetzt die schräge Wellenlinie in Fig. 5 durch eine Gerade. So erhält man  $\varepsilon_d \approx (1 - n_2) d/\lambda$ . Aus  $I_r$  (oder aus  $I_d$ )

erhält man als zweite Größe  $\cos 2\alpha = \dots$ . Dabei wird zur Berechnung von  $r_1$  und  $r_2$  der weiter unten aus dem Polarisationswinkel gefundene Wert  $n_2 = 4,7$  als nullte Näherung benutzt.) Also ist

$$2\alpha = 2 \cdot 2\pi n_2 d/\lambda = \pm \arccos c + 2\pi m, \text{ wobei } m = 0, 1, 2, 3, \dots$$

sein kann. Aus dieser und der Näherungsgleichung für  $\varepsilon_d$  läßt sich  $d/\lambda$  eliminieren. Man erhält dann Näherungswerte für  $n_2$ , die den

verschiedenen  $m$  entsprechen. Andererseits kann man  $n_2$  aus der Messung des Polarisationswinkels  $q_P$  an einer dicken Antimonsulfidschicht ermitteln.

Die Messungen bei Reflexion an der Luftseite ergaben  $q_P = 78^\circ \pm 1^\circ$ . Daraus folgt  $n_2 = \operatorname{tg} q_P = 4,7 \pm 0,4$ . Um Übereinstimmung mit diesem Wert zu erhalten, muß man in der obigen Gleichung für  $2d$  bei Schicht Nr. 1  $m = 3$  und bei der Schicht Nr. 2  $m = 2$  setzen. (Die nächsten aus der Gleichung mit  $\arccos c$  in Frage kommenden Werte für  $n_2$  sind z.B. für die erste Schicht  $n_2 = 3,0$  und  $9,5$ .) Man erhält auf diese Weise eindeutige Näherungswerte für  $n_2$  für die in § 9 untersuchten Schichten (Tabelle 2). Als Mittel für beide Schichten ergibt sich  $n_2 = 5$  (Fig. 3).

Um mit Hilfe dieses Wertes die genaue Schichtdicke zu erhalten, wurde in Fig. 5 die Gl. (15) (schräge Wellenlinie) und die Gl. (16) (Gerade) graphisch dargestellt. Aus diesen beiden Gleichungen ist  $q_d$  zu eliminieren, d.h. der Schnittpunkt zu bestimmen. Dieser liefert  $d/\lambda$  der Schichten. Die Werte sind in Tabelle 2 mit aufgenommen. Die Schichtdicken stimmen mit den früher gefundenen in befriedigender Weise überein.

*Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut.*

## **Änderung des Phasensprungs bei der Reflexion an Silber in Abhängigkeit vom Einfallswinkel.**

Von

G. DÖRNENBURG, geb. PROST und R. FLEISCHMANN, Hamburg.

Mit 5 Figuren im Text.

(Eingegangen am 22. Dezember 1950.)

Mit einem Platteninterferometer (nach JAMIN) wird in zwei verschiedenen Anordnungen die Phasenverschiebung bei der Reflexion Glas—Silber und bei der Reflexion Luft—Silber über einen größtmöglichen Bereich des Einfallswinkels gemessen. Dabei werden nach dem in der vorvorstehenden Arbeit angegebenen Verfahren die zu vergleichenden Bündel vor der Interferenz auf gleiche Intensität gebracht. Die Phasensprünge werden für die beiden Polarisationsrichtungen des einfallenden Lichtes (elektrischer Vektor parallel bzw. senkrecht zur Einfallsebene) getrennt bestimmt.

Verschiedene Schichten ergaben experimentell einen etwas verschiedenen Verlauf mit dem Einfallswinkel, der durch Oberflächenschichten erklärbar ist. Daher wurden für jede untersuchte Schicht einzeln effektive optische Konstanten bestimmt. Mit diesen ergab sich Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Erwartung innerhalb der Fehlergrenze. Dicke und Brechungsindex der Oberflächenschichten wurden nach einem bekannten Verfahren von DRUDE abgeschätzt.

### *§ 1. Einleitung.*

Das Auftreten von Phasensprüngen bei der Lichtreflexion beobachtete zuerst FRESNEL bei seinem bekannten Interferenzversuch. Wählte er dabei den einen Spiegel aus Glas, den anderen aus Metall, so fand er, daß die Farbenverteilung nicht mehr symmetrisch zur Stelle verschwindenden Gangunterschiedes war.

Alle bisher beschriebenen Interferenzmethoden, mit denen der Phasensprung gemessen werden konnte, sind durch den Intensitätsunterschied der miteinander interferierenden Lichtbündel beeinträchtigt (bei senkrechter Inzidenz Reflexion am Glas etwa 4%, am Metall etwa 95%). Diese Schwierigkeit wird hier mit dem in der vorvorstehenden Arbeit beschriebenen Intensitätsausgleich beseitigt.

### *§ 2. Herstellung der Metallschichten.*

Die untersuchten Silberschichten wurden durch Verdampfung im Vakuum hergestellt. Die Anordnung der Verdampfungsapparatur ist aus Fig. 1 ersichtlich. Das Metall wurde von einem vorher gut ausgeheizten Tantalbandchen verdampft, das die ersten 10 bis 20 sec mit einer beweglichen Blende abgedeckt wurde, um die oberflächlichen Verunreinigungen des Metalls abzufangen. Die Aufdampfdauer betrug



im allgemeinen für eine undurchsichtige Silberschicht 40 bis 70 sec, wobei das Tantalblech auf helle Gelbglut erhitzt wurde. Das Reflexionsvermögen der Metallschichten erwies sich als um so besser, je schneller der Aufdampfvorgang vonstatten ging. Es handelte sich um Unterschiede von einigen Prozent.

### § 3. Optische Versuchsanordnung.

Es wurde für die Untersuchung ein JAMIN-Interferometer in der üblichen Anordnung benutzt. Der Strahlengang ist aus Fig. 2 ersichtlich. Aus dem von einer Natriumdampfampe kommenden Licht wurde ein schmales Bündel ausgeblendet und mit Hilfe einer Polarisationsfolie  $P_1$  parallel oder senkrecht zur Einfallsebene linear polarisiert, so daß die Phasensprünge für diese beiden Fälle getrennt gemessen werden konnten.

Das Gesichtsfeld wurde auf folgende Weise in eine obere und eine untere Hälfte geteilt: Die erste Interferenzplatte (I) wurde rückwärtig vollkommen undurchsichtig versilbert, die zweite Platte (II) aber nur zur

Hälfte (Fig. 2a). Dann herrscht in der unteren Hälfte des Lichtweges der normale Strahlengang. Im oberen Teil des Lichtweges wird das bei I an der Vorderseite der Interferometerplatte am Glas reflektierte Licht auch an der Rückseite von II am Glas reflektiert. Gegenüber dem anderen Bündel tritt also ein Gangunterschied auf, der von der Differenz zwischen dem Phasensprung bei der Reflexion am Glas und dem bei der Reflexion am Silber herrührt. Das Streifensystem der unteren Bildhälfte soll als Vergleichssystem, das der oberen Hälfte als Meßsystem bezeichnet werden. Zum Intensitätsausgleich werden zwei  $\lambda/2$ -Blättchen in die beiden oberen Hälften der Bündel gebracht (Fig. 2d, Feld 1 und 2). Das eine im Lichtweg des schwächeren Bündels ist so gedreht, daß die Polarisationsrichtung des durchfallenden Lichtes nicht verändert wird. Das andere ist um einen Winkel  $\psi$  gedreht, die Polarisationsrichtung also nach dem Durchgang um  $2\psi$  (vgl. die beiden vorangegangenen Arbeiten) und zwar so, daß hinter  $P_2$  beide Bündel

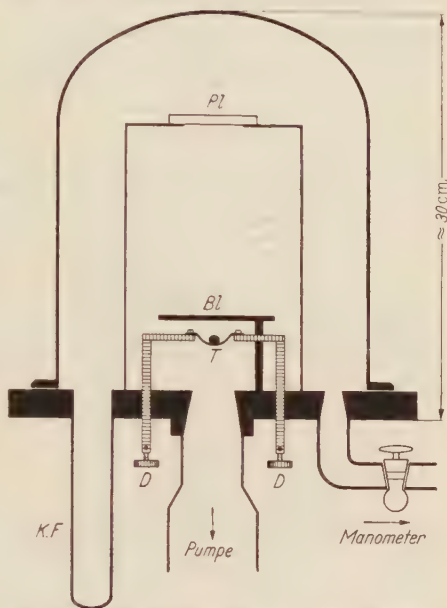


Fig. 1. Verdampfungsapparatur.  $Pl$  Interferenzplatte, auf die die Schicht aufgedampft wird;  $Bl$  bewegliche Blende zum Abdecken des Ofens (äußerer Griff nicht gezeichnet);  $T$  Tantalblech als Verdampfungswanne;  $D$  elektrische Durchführungen;  $KF$  zusätzliche Kühlfalle.

gleichen Intensitätsbeitrag liefern. Durch Drehen eines über Feld 3 und 4 reichenden  $\lambda/2$ -Blättchens wird das Vergleichssystem der verminderten Intensität des Meßsystems angepaßt. Man beobachtet dann übereinander zwei kontrastreiche Streifensysteme, die an der Grenze der Metallbelegung gegeneinander verschoben sind (Fig. 2b) und zwar um den durch den Phasensprung verursachten Phasenunterschied  $\varepsilon$  gemessen in Streifenbreiten (Bruchteilen einer Wellenlänge).

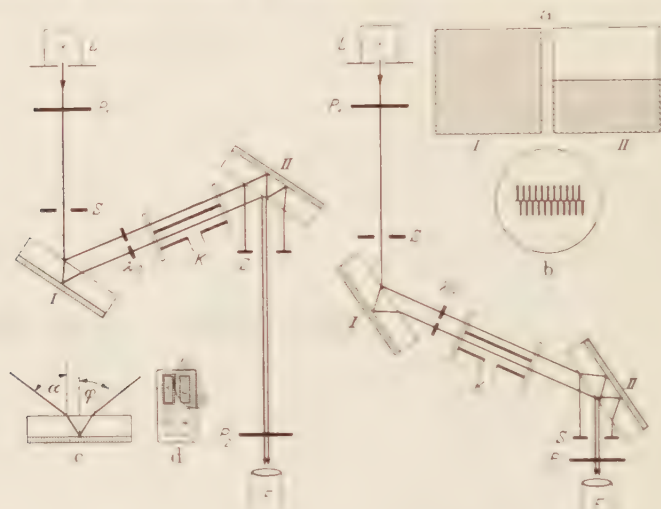


Fig. 2a—d. Erste Meßanordnung für zwei verschiedene Einfallswinkel gezeichnet. Links  $\alpha = 30^\circ$  d.h.  $\varphi = 15^\circ$ ; rechts  $\alpha = 59^\circ$  d.h.  $\varphi = 28^\circ$  (s. 2c). *L* Lichtquelle (Na-Dampflampe); *P*<sub>1</sub> *P*<sub>2</sub> Polarisatoren; *S* Spaltblenden; *I* und *II* Interferenzplatten (angeordnet nach JAMIN);  $\lambda/2$ -Glimmerblättchen nur in der oberen Hälfte der beiden Bündel (zum Intensitätsausgleich); *K* Luftkuvette in der oberen Hälfte mit überstehenden Glasplatten (zum Kompensieren des Phasensprungs); *F* Fernrohr. *a* Die beiden Interferenzplatten. Die schraffierten Flächen sind versilbert. *b* Gesichtsfeld im Fernrohr, mit den beiden an der Grenze Glas—Silber gegeneinander verschobenen Interferenzstreifensystemen. *c* Zusammenhang zwischen  $\alpha$  und  $\varphi$ . *d* Anordnung der  $\lambda/2$ -Glimmerblättchen für den Intensitätsausgleich: vor Feld 1: Fest, so orientiert, daß die Polarisationsrichtung des durchgehenden Lichtes ungeändert bleibt, vor Feld 2: Drehbar, zur Schwächung des intensiveren Bündels (vgl. Text § 3); vor Feld 3 und 4 befindet sich zur Angleichung der Intensität der unteren Lichtbündelhälften an die der oberen ein gemeinsames drehbares  $\lambda/2$ -Glimmerblättchen.

Die beiden Interferometerplatten saßen auf drehbaren Justiertischen, die außerdem mittels eines Reiters auf zwei parallelen optischen Bänken verschoben werden konnten (vgl. die beiden Stellungen in Fig. 2). Die horizontale Achse konnte mit Hilfe von Stellschrauben um kleine Beträge gekippt werden. Durch Drehung der beiden Platten um ihre vertikale Achse wurden verschiedene Einfallswinkel eingestellt.

#### § 4. Messung des Phasensprungs an der Grenze Glas—Metall. (Erste Meßanordnung.)

Die beiden Interferenzplatten wurden für den jeweils interessierenden Einfallswinkel justiert und die Interferenzanordnung so gewählt, daß

gerade fünf bis acht vertikale Streifen im Gesichtsfeld sichtbar waren. Schaltet man eine Luftpüvette in das eine Bündel der oberen Lichthälfte mit planen Glasfenstern, die soweit überstehen, daß sie auch von den übrigen Bündeln durchsetzt werden, dann läßt sich durch meßbare Veränderung des Gasdrucks in der Püvette die durch den Phasensprung verursachte Streifenversetzung aufheben. Die Messung erfolgte in der Weise, daß durch abwechselnde Druckerhöhung bzw. Erniedrigung das Meßsystem abwechselnd nach der einen und der anderen Seite so weit verschoben wurde, daß es genau an das Vergleichssystem anschloß. Die Meßgenauigkeit ist dabei wegen der Unschärfe der Streifenränder beschränkt, sie betrug  $1/60$  Streifenbreite.

Fig. 3 gibt ein Beispiel der Messungen an einer Schicht.

Dabei bedeuten die Kreise die Meßpunkte. Die gestrichelten Kurven wurden nach den folgenden Gleichungen<sup>1</sup> berechnet:

$$\operatorname{tg} \varepsilon_{\perp} = \frac{-\sqrt{2} \cos \varphi \sqrt{\sqrt{a^2 + b} - a}}{\sqrt{a^2 + b} - \cos^2 \varphi},$$

$$\operatorname{tg} \varepsilon_{\parallel} = \frac{\sqrt{2} \cos \varphi \sqrt{\sqrt{a^2 + b} - a} \{ \sqrt{a^2 + b} - \sin^2 \varphi \}}{\sqrt{a^2 + b} - (n^2 + k^2) \cos^2 \varphi},$$

wobei

$$a = n^2 - k^2 - \sin^2 \varphi,$$

$$b = 4n^2 k^2$$

$\varphi$  = Einfallswinkel (Fig. 2c), ist. Dabei wurden die Tabellenwerte für Silber  $n = 0,181$  und  $k = 3,67$  zugrunde gelegt.

Die gemessenen Werte liegen systematisch auf der einen Seite der theoretischen Kurven. Dies rührt anscheinend von Oberflächenschichten her. Daher wurden für jede Schicht effektive optische Konstanten ermittelt<sup>2</sup> und dann unter Zugrundelegung dieser Werte die Phasenverschiebungen nach den obigen Formeln neu berechnet. Das Ergebnis

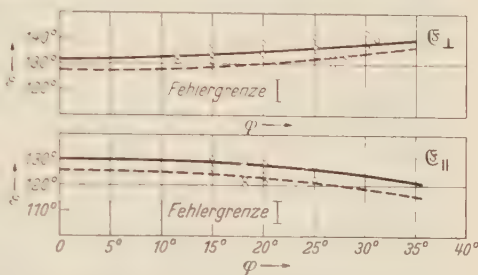


Fig. 3. Beispiel einer Messung des Phasensprungs  $\varepsilon$  bei der Reflexion Glas—Silber in Abhängigkeit vom Einfallswinkel. (Erste Meßanordnung, vgl. Fig. 2.) Die Kreise geben die Meßpunkte an. Oben für  $\varepsilon_{\perp}$  parallel, unten für  $\varepsilon_{\parallel}$  senkrecht zur Einfallsebene. Die gestrichelten Kurven sind nach den Formeln (1) berechnet für reines Silber ( $n=0,181$ ;  $k=3,67$ ). Die ausgezogenen Kurven sind unter Zugrundelegung der für die Schicht ermittelten effektiven optischen Konstanten ( $n=0,184$ ;  $k=4,05$ ) berechnet.

<sup>1</sup> Vgl. KÖNIG, W.: Handbuch der Physik, Bd. 20, S. 242. 1928.

<sup>2</sup> Dazu wurde außer dem Phasensprung bei nahezu senkrechter Inzidenz auch die Reflexionsamplitude bestimmt. Amplitudenmessung und Auswertung geschah wie in der voranstehenden Arbeit.

sind die ausgezogenen Kurven. Die Meßwerte liegen innerhalb der Fehlergrenze auf diesen Kurven. Wie erwähnt, erfolgte bei dieser Anordnung die Reflexion, die den gesuchten Phasensprung erzeugt, an der *Rückseite* der Platte, also unter dem Brechungswinkel  $q$  (Fig. 2). Es ist damit nur ein kleiner Winkelbereich der Beobachtung zugänglich, nämlich etwa von  $\alpha = 25^\circ$ , d.h.  $q = 12^\circ$  bis  $\alpha = 75^\circ$ , d.h.  $q = 31^\circ$  ( $\alpha =$  Einfallswinkel an der Platte). Dabei fallen noch für die parallele Komponente diejenigen Messungen weg, für die  $\alpha$  in der Nähe des Polarisationswinkels liegt.

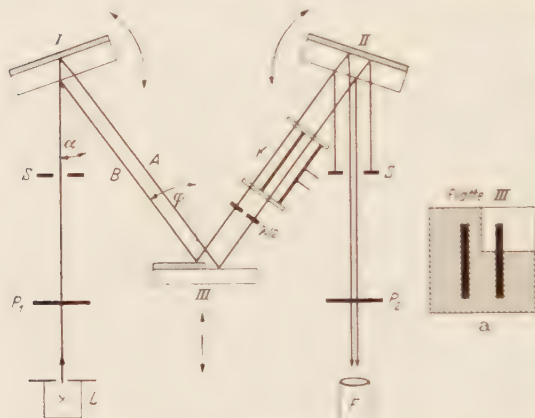


Fig. 4 u. 4 a. Zweite Meßanordnung.  $L$  Lichtquelle;  $P_1, P_2$  Polarisatoren;  $S$  Spaltblenden;  $I$  und  $II$  Interferometerplatten;  $III$  Platte, an der der Phasensprung entsteht. Anordnung der 2.2 Glasseitenblättchen und der Luftkuvette  $K$  wie in Fig. 2;  $F$  Fernrohr. Um verschiedene Einfallswinkel einzustellen, können  $I$  und  $II$  in Richtung der Pfeile gedreht,  $III$  vertikal um  $\delta$  verschoben werden,  $a$  Platte  $III$ . Die schraffierte Fläche ist versilbert. Die beiden senkrechten schwarzen Streifen bedeuten die Spuren der Lichtbündel auf der Platte.

### § 5. Messung des Phasensprungs an der Grenzfläche Luft—Metall. (Zweite Meßanordnung.)

Der Phasensprung an der Grenzfläche Luft—Metall läßt sich über den gesamten Bereich von etwa  $25$  bis  $75^\circ$  Einfallswinkel mit einer anderen Anordnung messen, die in Fig. 4 angegeben ist. Die

Interferometerplatten sind jetzt beide rückseitig vollkommen verspiegelt. Das Licht wird

in gleicher Weise wie beim JAMIN-Interferometer in Teilbündel aufgespalten, nur wird es jetzt auf dem Wege zwischen den Platten an einer dritten planparallelen Platte, die teilweise versilbert ist, reflektiert (Fig. 4). Es wird der Phasensprung gemessen, der bei dieser Reflexion Luft—Silber auftritt. Richtet man es so ein, daß das eine Bündel die völlig versilberte Hälfte trifft, das andere an der nur in halber Breite versilberten gespiegelt wird, so hat man wieder im Gesichtsfeld zwei Interferenzstreifensysteme: Das Vergleichssystem unten und das Meßsystem verschoben darüber. In diesem Fall ist aber der Gangunterschied zwischen den beiden Bündeln infolge der endlichen Dicke der Silberschicht noch um  $2d \cos q$  verändert. Bezeichnet man also die Lichtweglänge zwischen den Platten mit  $L$ , so durchläuft Bündel A (Fig. 4) den Weg

$$L_1 = L - \varepsilon_{\text{Glas—Luft}}$$

und Bündel B

$$L_2 = L - \varepsilon_{\text{Metall—Luft}} - 2d \cos q$$



( $\varepsilon$  = Phasenbeschleunigung, gemessen in Wellenlängen). Direkt gemessen wird:

$$\varepsilon = L_1 - L_2 = \varepsilon_{\text{Metall-Luft}} - \varepsilon_{\text{Glas-Luft}} + 2d \cos \varphi.$$

Man braucht also in diesem Fall noch die Dicke  $d$  der Silberschicht, um den Phasensprung ausrechnen zu können. Diese Größe wird ebenfalls nach dem in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Verfahren bestimmt, d.h. durch die Messung der Phasenänderung bei senkrechter Inzidenz.

Die mit dieser Methode durchgeführten Messungen wurden in der gleichen Weise ausgewertet wie bei der ersten Meßanordnung durch Ermitteln der effektiven optischen Konstanten für jede Schicht und Berechnen der Phasensprünge für diese Werte. Die Meßgenauigkeit beträgt auch hier  $1/60$  Streifenbreite =  $6^\circ$ . Die Ergebnisse für eine Schicht sind in Fig. 5 dargestellt. Die Verwendung des Intensitätsausgleichs wirkt sich dadurch aus, daß Messungen noch in ziemlicher Nähe des Polarisationswinkel (etwa  $60^\circ$ ) möglich sind.

#### § 6. Einfluß von Oberflächenschichten.

Um die Abweichungen der Meßwerte von den für reines Silber berechneten Werten zu erklären, ist es zweckmäßig, die Ergebnisse einiger elektronenoptischer Untersuchungen von im Vakuum aufgedampften Metallschichten heranzuziehen. HASS<sup>1</sup> hat darauf hingewiesen, daß die Struktur der reflektierenden Schicht für die Ergebnisse der optischen Messungen von ausschlaggebender Bedeutung ist, daß man aber auch gerade die Struktur durch verschiedene Aufdampfbedingungen (z.B. verschiedene Temperatur der Unterlage, Aufdampfgeschwindigkeit u.a.) in weiten Grenzen ändern kann.

STAHL und seine Mitarbeiter fanden bei ihren Versuchen<sup>2</sup>, daß bis zu einer Dicke von etwa  $10^{-4}$  mm überhaupt nie reine Metallschichten

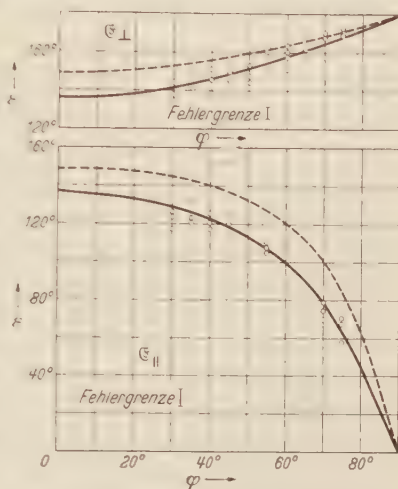


Fig. 5. Beispiel einer Messung des Phasensprungs  $\varepsilon$  bei der Reflexion Luft-Silber (zweite Meßanordnung). Die Kreise geben die Meßpunkte an. Oben für  $\mathcal{E}$  parallel, unten für  $\mathcal{E}$  senkrecht zur Einfallsebene. Die gestrichelten Kurven sind nach den Formeln (1) berechnet für reines Silber ( $n=0,181$ ;  $k=3,67$ ). Die ausgezogenen Kurven sind berechnet unter Zugrundelegung der für die Schicht ermittelten effektiven optischen Konstanten ( $n=2,16$ ;  $k=2,51$ ).

<sup>1</sup> HASS: Ann. Phys. **31**, 245 (1938).

<sup>2</sup> STAHL: J. appl. Phys. **20**, 1 (1949).

entstehen. Es zeigte sich bis zu dieser Dicke stets nur das Beugungsbild des Metalloxyds.

Das Auftreten einer Übergangsschicht zwischen Unterlage und Metall und ihr Einfluß auf die optischen Messungen, hat bereits DRUDE<sup>1</sup> in einer ausführlichen theoretischen Arbeit behandelt. Er stellte für den Lichtübergang in ein zweites Medium exaktere Grenzbedingungen auf, indem er berücksichtigte, daß die Änderung der optischen Konstanten beim Übergang nicht sprunghaft erfolgt, sondern stetig unter

Durchlaufen sämtlicher Zwischenwerte in einer dünnen Grenzschicht, deren Dicke man bei der üblichen elementaren Betrachtung zu vernachlässigen pflegt.

Tabelle 1.

$\psi - \psi'$	$\delta - \delta'$	$l/\lambda$	$l$	$n$
4° 09'	13° 48'	0,005	3 m $\mu$	5,52
34'	9° 24'	0,003	2 m $\mu$	2,50
1° 30'	35° 24'	0,01	6 m $\mu$	2,34

Unter Zugrundelegung dieser Grenzbedingungen findet DRUDE neue Amplituden und Phasenbeziehungen zwischen dem einfallenden und reflektierten Bündel. Diese Berechnungen lassen sich ohne weiteres auf eine eingelagerte „Fremdschicht“ übertragen, das bedeutet eine Schicht, deren optische Konstanten nicht notwendig zwischen denen der angrenzenden Medien zu liegen brauchen. Dann lassen sich aus den Differenzen zwischen den (beim Vorhandensein einer Oberflächen- bzw. Zwischenschicht) gemessenen relativen Amplituden und Phasen und den (ohne Vorhandensein der Fremdschicht) berechneten nach DRUDE die Dicke  $l$  (bei DRUDE mit  $L$  bezeichnet) und ein mittlerer Brechungsindex der Fremdschicht berechnen. Das ist versuchsweise auch für einige in dieser Arbeit untersuchte Silberschichten geschehen. Die theoretischen Erwartungswerte für Amplitude und Phase werden mit  $\psi$  und  $\delta$  bezeichnet, die experimentellen, für die mit einer Fremdschicht bedeckten Oberflächen mit  $\psi'$ ,  $\delta'$ .  $\psi$  und  $\psi'$  sind relative Amplituden,  $\delta$  und  $\delta'$  relative Phasen. Die obige Tabelle enthält die Ergebnisse für drei Silberschichten. Alle Werte beziehen sich auf den Einfallswinkel  $q = 30^\circ$ . Die hieraus berechnete Dicke  $l$  der Fremdschicht und deren mittlerer Brechungsindex  $n$  liegt für alle untersuchten Schichten in der gleichen Größenordnung. Sie wären mit der Annahme einer Oxydschicht, wie sie STAHL<sup>2</sup> gefunden hat, gut verträglich.

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut.

<sup>1</sup> DRUDE, P.: Wied. Ann. **36**, 532, 865 (1889).

<sup>2</sup> STAHL: J. appl. Phys. **20**, 1 (1949).

# Zur atomistischen Theorie der Elastizität.

Von

G. LEIBFRIED.

(Eingegangen am 30. Januar 1951.)

Es wird ein Weg beschrieben, auf welchem man möglichst unmittelbar aus den Grundlagen der atomistischen Theorie der Kristalle die elastischen Gleichungen ermitteln kann.

## 1. Einleitung.

Eine der wichtigsten Aufgaben der Atomtheorie der Kristalle ist die Begründung der Gleichungen der phänomenologischen Elastizitätstheorie, einschließlich der Bestimmung der elastischen Konstanten aus den atomistischen Daten. In der Begründung der modernen Atomtheorie der Kristalle hat BORN die elastischen Konstanten auf folgenden beiden Wegen ermittelt<sup>1</sup>: a) In den atomtheoretischen Ausdruck für die Spannungen setzt er Verschiebungen der einzelnen Atome ein, welche elastisch einer homogenen Verzerrung entsprechen. So erhält er eine Beziehung zwischen Spannungen und Verzerrungen und damit auch die elastischen Konstanten, welche durch diese Beziehung definiert sind. b) Setzt man in die atomistischen Bewegungsgleichungen des Gitters eine ebene Welle für die Verschiebungen ein, so erhält man eine Säkulargleichung zur Bestimmung der Eigenfrequenzen des Gitters in Abhängigkeit von der Wellenzahl der ebenen Welle. Für kleine Wellenzahlen kann man den akustischen Zweig der atomaren Gleichung mit der elastischen Säkulargleichung vergleichen und daraus die elastischen Konstanten ermitteln.

Gegen die Verwendung der ersten Methode sind in den letzten Jahren Bedenken erhoben worden<sup>2</sup>. Diese Bedenken gründen sich auf die von BORN benutzte Beziehung zwischen Verschiebungen und Verzerrungen, welche der linearen Näherung der phänomenologischen Theorie entstammt. Die beiden oben genannten Verfasser behaupten, daß der exakte Zusammenhang zwischen Verschiebung und Verzerrung zu benutzen ist, welcher auch quadratische Glieder in den Verschiebungsableitungen enthält. EPSTEIN hat zunächst die Richtigkeit des BORNschen Resultats überhaupt angezweifelt, besonders hinsichtlich der sog. CAUCHY-Relationen, welche in besonders gelagerten Fällen die Zahl der elastischen Konstanten reduzieren. ZENER<sup>3</sup> und STAKGOLD<sup>4</sup> haben dann die Richtigkeit des BORNschen Ergebnisses wieder bewiesen, wobei STAKGOLD allerdings behauptet, daß das BORNsche Resultat nur zufällig richtig herauskommt. Man gewinnt so den Eindruck, daß das von BORN benutzte Verfahren eigentlich falsch sei. Das ist aber nicht der Fall. Die Verschiebungen sind nämlich bei homogenen Verzerrungen auch für den exakten Zusammenhang lineare Funktionen der Koordinaten, deren

<sup>1</sup> BORN, M.: Handbuch der Physik, Bd. XXIV/2. Berlin: Springer 1933. — BEGBIE, G. H., u. M. BORN: Proc. Roy. Soc. A **188**, 179 (1943).

<sup>2</sup> EPSTEIN, P. S.: Phys. Rev. **70**, 915 (1946). — STAKGOLD, I.: Quart. appl. Math. **8**, 169 (1950).

<sup>3</sup> ZENER, CL.: Phys. Rev. **71**, 323 (1947).

<sup>4</sup> STAKGOLD, I.: Quart. appl. Math. **8**, 169 (1950).

Konstanten für kleine Verzerrungen in den BORNschen Ansatz übergehen<sup>1</sup>. So muß jedenfalls für kleine Verzerrungen aus dem Gleichgewicht die BORNsche Rechnung mit dem Verfahren von EPSTEIN und STAGOLD übereinstimmen. Das Verständnis dieser Methode wird aber dadurch erschwert, daß von vorneherein ein Zusammenhang der phänomenologischen Theorie benutzt wird, die erst atomistisch begründet werden soll. Diesem Vorwurf setzt sich die zweite BORNsche Methode nicht aus. Das für kleine Wellenzahlen gültige Gleichungssystem der Atomtheorie ist äquivalent mit den Bewegungsgleichungen der elastischen Theorie und enthält daher auch die richtig definierten elastischen Konstanten.

Wenn es sich nur um die Begründung der elastischen Grundgleichungen und um die Ableitung der elastischen Konstanten handelt, scheint mir auch die zweite BORNsche Methode ein Umweg zu sein. Ich möchte daher in der folgenden Notiz einen Weg beschreiben, welcher möglichst unmittelbar auf die elastischen Gleichungen führt. Dieses Verfahren ist bereits bei BORN angedeutet, aber nicht ausgeführt. Die Methode ist in der Literatur offenbar unbekannt und scheint mir auch aus didaktischen Gründen empfehlenswert.

Wir gehen von den gleichen Voraussetzungen aus wie die anderen hier zitierten Verfasser. Wir setzen die Existenz einer potentiellen Energie zwischen je zwei Teilchen im Gitter voraus. Das Potential hängt nur ab vom Betrage des Abstands zwischen den beiden Teilchen, vermittelt also eine Zentralkraft. Die Daten des Gitters werden dadurch fixiert, daß im Gleichgewicht die Energie einer Zelle ein Minimum wird. Ferner werden nur kleine Verschiebungen aus der Gleichgewichtslage behandelt, so daß eine Entwicklung des Gitterpotentials nach diesen Größen sinnvoll ist. Der Übergang zur elastischen Theorie besteht dann darin, daß man nur langsam mit dem Ort veränderliche Verschiebungen behandelt und die Verschiebungen der einzelnen Atome durch ein Verschiebungsfeld beschreibt, d.h. also durch den Wert, welchen das Verschiebungsfeld als kontinuierlich vom Ort abhängige Größe an der Gleichgewichtslage des betreffenden Atoms besitzt. Sowohl potentielle als auch kinetische Energie des Gitters können dann als Integrale über den Raum dargestellt werden, wobei der Integrand außer Konstanten des Gitters die Komponenten des Verschiebungsfeldes, sowie zeitliche und örtliche Ableitungen dieser Komponenten enthält. Die Bewegung der Atome des Gitters wird durch das LAGRANGEsche Minimalprinzip geregelt, wonach das Zeitintegral über die LAGRANGE-Funktion (d.h. die Differenz aus kinetischer und potentieller Energie) ein Extremum werden muß. Zu variieren sind dabei die Verschiebungen der einzelnen Atome. Im elastischen Fall sind die Komponenten des Verschiebungsfeldes, von denen die LAGRANGE-Funktion allein abhängt, zu variieren. Der Vorteil des hier beschriebenen Verfahrens besteht nur darin, daß die Voraussetzungen für die elastische Theorie möglichst früh, nämlich bereits in der LAGRANGE-Funktion, eingeführt werden.

Die mathematische Entwicklung ist sehr kurz gehalten, da eine genügend ausgedehnte Literatur sowohl über die Grundlagen der atomistischen Theorie<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Man sieht das sofort, wenn man den homogenen Verzerrungszustand auf das Hauptachsensystem bezieht. Ist die  $x$ -Richtung eine Hauptachsenrichtung und  $s_x$  die Verschiebungskomponente in dieser Richtung, so wird  $s_x = \left\{ \frac{1}{2} (1 + e_{11} - 1) \right\} x$ , wobei  $e_{11}$  der entsprechende Eigenwert des Verzerrungstensors in der STAGOLDschen Notierung ist. Für kleine  $e_{11}$  erhält man durch Entwicklung der Wurzel den BORNschen Ansatz.

<sup>2</sup> BORN, M.: Handbuch der Physik, Bd. XXIV/2. Berlin: Springer 1933.— Atomtheorie des festen Zustandes. Leipzig: B. G. Teubner 1923.



als auch über das benutzte LAGRANGESCHE Verfahren zur Ableitung der Bewegungsgleichungen<sup>1</sup> existiert. Zuerst behandeln wir ein primitives einatomiges Gitter, dann den allgemeinen Fall.

## 2. Das primitive Gitter.

Die drei primitiven Translationen des Gitters seien durch die Vektoren  $a^{(1)}$ ,  $a^{(2)}$ ,  $a^{(3)}$  gegeben. Sie legen die relative Lage der Atome im Gitter fest. Befindet sich ein Atom im Nullpunkt des Koordinatensystems, so ist die Lage der Gitterteilchen durch den Vektor  $n_1 a^{(1)} + n_2 a^{(2)} + n_3 a^{(3)}$  mit ganzzahligen  $n_1, n_2, n_3$  gegeben. Diesen Ausdruck kürzen wir durch das Symbol  $A n$  ab,  $n$  ist dabei ein Vektor mit den Komponenten  $n_1, n_2$  und  $n_3$ ,  $A$  steht symbolisch für die lineare Transformation von  $n$  mit dem Koeffizientenschema  $a_i^{(k)}$  ( $a_i^{(k)}$  ist die  $i$ -Komponente des Vektors  $a^{(k)}$ ). Schreibt man formal die potentielle Energie  $\Phi$  eines unendlichen Gitters auf<sup>2</sup>, so wird diese mit  $\varphi(r)$  als potentieller Energie zweier Teilchen im Abstand  $r$

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{n, n'} \varphi(A(n - n')). \quad (1)$$

Diese Größe ist aber nicht definiert, sie wird für das unendliche Gitter unendlich. Wohl aber existiert die Energie einer Zelle

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \sum_n \varphi(A n). \quad (2)$$

Im endlichen Gitter ist die Gleichgewichtslage dadurch bestimmt, daß die gesamte Energie des Gitters ein Minimum sein muß. Hier können wir diese Bedingung durch die gleiche Forderung für die Energie einer Zelle ersetzen. Diese hängt lediglich von den Vektoren  $a^{(k)}$  ab. Die Werte der  $a^{(k)}$  sind dann so zu bestimmen, daß die Gleichgewichtsbedingungen

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial a_i^{(k)}} = \frac{1}{2} \sum_n \frac{\partial \varphi(A n)}{\partial x_i} \cdot n_k = 0 \quad (3)$$

befriedigt werden. Zwischen diesen 9 Gleichungen bestehen 3 Identitäten, da  $\varepsilon$  rotationsinvariant ist. Die Bedingungen (3) genügen dann gerade, um die 6 Daten der Gitterzelle zu fixieren.

Ist  $s^n = (s_1^n, s_2^n, s_3^n)$  der Verschiebungsvektor für das Atom mit der Gleichgewichtslage  $A n$ , so wird die potentielle Energie des unendlichen verzerrten Gitters

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{n, n'} \varphi(A(n - n') + \hat{s}^n - \hat{s}^{n'}). \quad (4)$$

<sup>1</sup> WENTZEL, G.: Quantentheorie der Wellenfelder. Wien: Franz Deuticke 1943.

<sup>2</sup> Summationen über lateinische Indizes gehen immer von 1 bis 3, Summationen über  $n$  oder  $n'$  über alle ganzzahligen Vektoren  $n, n'$ . Außerdem sind dabei die in den Summen vorkommenden Größen  $\varphi(0)$  gleich Null zu setzen. Die gleichen Vereinbarungen gelten auch für den 3. Abschnitt.

Nimmt man an, daß die Verschiebungskomponenten klein sind und daß es daher sinnvoll ist, die TAYLORsche Entwicklung von (4) nach den  $s_i^n$  anzusetzen und mit dem quadratischen Gliede abzubrechen, so wird:

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \sum_{i, n, n'} \varphi_i(A(n - n')) \cdot \{s_i^n - s_i^{n'}\} + \left. \begin{aligned} &+ \frac{1}{4} \sum_{i, k, n, n'} \varphi_{ik}(A(n - n')) \{s_i^n - s_i^{n'}\} \{s_k^n - s_k^{n'}\}. \end{aligned} \right\} \quad (4a)$$

Dabei steht  $\varphi_i$  für  $\frac{\partial \varphi}{\partial x_i}$  und  $\varphi_{ik}$  für  $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i \partial x_k}$ . Abgesehen von dem ersten Term  $\Phi_0$ , welcher die Energie des Gitters im Gleichgewicht beschreibt, existieren die Entwicklungsglieder in (4a) jedenfalls für hinreichend schnell im Unendlichen verschwindende Verschiebungen.  $\Phi_0$  kann man durch geeignete Normierung der Energieskala überdies zum Verschwinden bringen, so daß dann (4a) wirklich die potentielle Energie des verzerrten Gitters darstellt.

Gehen wir jetzt zur elastischen Theorie über, so setzen wir voraus, daß die Verschiebungen  $s_i^n$  durch eine Funktion  $s_i(r)$  des Ortes  $r$  beschrieben werden können, wobei

$$s_i^n = s_i(A n) \quad (5)$$

ist. Weiterhin sollen die Verschiebungen sich nur langsam verändern, genauer ausgedrückt, es soll

$$\frac{\partial s_i}{\partial x_k} = s_{ik} \ll 1 \quad (6)$$

sein. In (4a) wird also der Term  $s_i^n - s_i^{n'}$  durch  $s_i(A n) - s_i(A n')$  ersetzt. Sind die Reichweiten der atomaren Kräfte klein, nehmen also die Größen  $q_i(A n)$  bzw.  $q_{ik}(A n)$  genügend schnell mit dem Abstand  $A n$  ab, so kann man für  $s_i(A n')$  auch

$$s_i(A n + A(n' - n)) = s_i(A n) + \sum_l s_{il}(A n) \cdot \{A n\}_l$$

setzen, wobei wegen (6) die höheren Ableitungen vernachlässigt sind. Nun sieht man sofort, daß wegen der Gleichgewichtsbedingungen (3) der in den Verschiebungen lineare Anteil von  $\Phi$  verschwindet, so daß also mit

$$\Phi = \frac{1}{4} \sum_{i, k, l, m} \varphi_{iklm} \sum_{n, n'} \{s_i(A n) - s_i(A n')\}_l \{s_k(A n) - s_k(A n')\}_m \quad (7)$$

die potentielle Energie nur noch quadratische Glieder in den  $s_i$  enthält. Die Größe

$$\sum_{n'} \varphi_{iklm} \{A(n - n')\}_l \{A(n - n')\}_m = 2V_Z T_{iklm} \quad (7)$$

( $V_Z$  Volumen der Elementarzelle) hängt offenbar gar nicht mehr von  $n$  ab, da mit  $n'$  auch  $n - n'$  alle ganzzahligen Vektoren durchläuft.

Der vierstufige Tensor  $T_{iklm}$  ist totalsymmetrisch, d.h. er ändert seinen Wert nicht, wenn man die Indizes beliebig vertauscht. Denn wenn  $q(r)$  nur vom Betrage  $r = |r|$  abhängt, so ist

$$\varphi_{ik}(r) = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left\{ \frac{1}{r} \frac{d\varphi}{dr} \right\} x_i \cdot x_k + \frac{\delta_{ik}}{r} \frac{d\varphi}{dr}. \quad (7a)$$

( $\delta_{ik}$  ist das KRONECKERSCHE  $\delta$ -Symbol:  $\delta_{ik} = 1$  für  $i = k$  und 0 sonst). Setzt man diesen Ausdruck in (7) ein, so ergibt der erste Anteil offenbar totale Symmetrie, der zweite Anteil aber verschwindet auf Grund der Gleichgewichtsbedingungen (2).

Damit wird

$$\Phi = \frac{V_Z}{2} \sum_{\substack{iklm \\ n}} T_{iklm} s_{i|l}(An) s_{k|m}(An). \quad (4c)$$

Ersetzt man noch die Summation über  $n$  durch eine Integration über den Raum, also  $\sum_n$  durch  $\frac{1}{V_Z} \int d\mathbf{r}$ , so wird endgültig

$$\Phi = \frac{1}{2} \int \sum_{iklm} T_{iklm} s_{i|l} s_{k|m} d\mathbf{r}. \quad (4d)$$

In derselben Weise kann man auch die kinetische Energie

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \sum_i m \dot{s}_i^2 \quad (8)$$

durch

$$E_{\text{kin}} = \int \sum_i \frac{\rho}{2} \dot{s}_i^2 d\mathbf{r} \quad (8a)$$

ausdrücken.  $m$  ist die Masse eines einzelnen Atoms,  $\rho = m/V_Z$  die Dichte.

Die LAGRANGE-Funktion  $L = E_{\text{kin}} - \Phi$  läßt sich durch ein Integral  $L = \int l d\mathbf{r}$  ausdrücken, sie ist ein Funktional des Verschiebungsfeldes. Die LAGRANGE-Dichte  $l$  hängt nach (4d) und (8a) von den  $\dot{s}_i$  und den  $s_{i|l}$  ab<sup>1</sup>;  $l = l(\dot{s}_i, s_{i|l})$ . Das aus der Punktmechanik übernommene und auch hier gültige LAGRANGESCHE Prinzip besagt, daß  $\int d\mathbf{r} dt l$  genommen über ein beliebiges raum-zeitliches Volumelement ein Extremum sein muß für Variationen der  $s_i(r, t)$ , welche am Rande dieses Volumelements verschwinden. Daraus resultieren die Bewegungsgleichungen

$$-\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial l}{\partial \dot{s}_m} - \sum_l \frac{\partial}{\partial x_l} \frac{\partial l}{\partial s_{m|l}} = 0, \quad (9)$$

<sup>1</sup> Für unseren Fall:

$$l = \sum_i \frac{\rho}{2} \dot{s}_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{iklm} T_{iklm} s_{i|l} s_{k|m}.$$

welche für unseren Fall übergehen in

$$\varrho \ddot{s}_m = \sum_{l, n, k} \frac{\partial}{\partial x_l} \{T_{lmnk} s_{n|k}\}. \quad (10)$$

(10) hat genau die Form der Grundgleichungen der phänomenologischen elastischen Theorie. Hat man noch von außen angreifende Kräfte, etwa die Schwerkraft, so kann man auch diese in die LAGRANGE-Funktion aufnehmen. Auf der rechten Seite von (10) erhält man als Zusatzglied die Dichte der äußeren Kraft. Neben dieser steht dann in (10) die Divergenz eines Tensors  $P_{lm} = \sum_{n, k} T_{lmnk} s_{n|k}$ , des Spannungstensors der elastischen Theorie, welcher die Oberflächenkräfte beschreibt. Aus der Symmetrie von  $T$  folgt, daß die Spannungen nur von den Verzerrungsgrößen  $s_{n|k} = s_{k|n}$  abhängen. Der lineare Zusammenhang zwischen Spannungen und Verzerrungen enthält die elastischen Konstanten. Die in der Literatur benutzten elastischen Konstanten, welche gewöhnlich mit  $c_{\alpha\beta}$  ( $\alpha, \beta$  laufen von 1 bis 6) bezeichnet werden, sind mit den entsprechenden Komponenten des Tensors  $T$  identisch. Die sog. CAUCHY-schen Relationen fließen aus der totalen Symmetrie von  $T$ .

### 3. Der allgemeine Fall.

Die  $n$  verschiedenen Atomsorten in der Grundzelle des Gitters unterscheiden wir durch den Index  $\lambda; 1 \dots n$ .  $\varphi^{\lambda\lambda'}(r)$  sei das Potential zwischen zwei Atomen der Sorte  $\lambda$  und  $\lambda'$  im Abstand  $r$ . Die Gleichgewichtslagen für die  $\lambda$ -Atome seien durch den Vektor  $A n = r^{\lambda}$  gegeben.  $A n$  gibt die Lage der Zelle,  $r^{\lambda}$  die Lage des  $\lambda$ -Atoms innerhalb der Zelle an. Die Energie der Zelle ist durch

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \lambda'}^n \varphi^{\lambda\lambda'} (A n + r^{\lambda} - r^{\lambda'}) \quad (11)$$

gegeben, sie hängt von den  $a^i$  sowie den  $r^{\lambda}$  ab. Die Gleichgewichtsbedingungen sind dann

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon}{\partial a_i^{(s)}} &= \frac{1}{2} \sum_{\lambda, \lambda'}^n \varphi^{\lambda\lambda'} (A n + r^{\lambda} - r^{\lambda'}) \cdot n_s = 0, \\ \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i^{\lambda}} &= \sum_{\lambda' n} \varphi_i^{\lambda\lambda'} (A n + r^{\lambda} - r^{\lambda'}) = 0. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Zwischen diesen  $3n = 9$  Gleichungen bestehen 6 Identitäten, da  $\varepsilon$  gegen eine gemeinsame Drehung der  $a^i$  und  $r^{\lambda}$  sowie gegen eine gemeinsame Translation der  $r^{\lambda}$  invariant ist. Die restlichen Gleichungen genügen dann gerade wieder, um die Daten der Zelle und die relative Lage der



einzelnen Atome in der Zelle zu bestimmen. Entwickelt man nun wieder wie in Abschnitt 2 die potentielle Energie des Gitters

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{\substack{n, n' \\ \lambda, \lambda'}} \varphi^{\lambda, \lambda'} (A n + r^{\lambda} + s^{n, \lambda} - A n' - r^{\lambda'} - s^{n', \lambda'})$$

nach den als klein vorausgesetzten Verschiebungen  $s^{n, \lambda}$  der einzelnen Atome, so erhält man nach Streichen des konstanten Terms:

$$\left. \begin{aligned} \Phi = \frac{1}{2} \sum_{\substack{n, n' \\ i, \lambda, \lambda'}} \varphi_i^{\lambda, \lambda'} (A(n - n') + r^{\lambda} - r^{\lambda'}) \{s_i^{n, \lambda} - s_i^{n', \lambda'}\} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n, n' \\ \lambda, \lambda' \\ i, k}} \varphi_{ik}^{\lambda, \lambda'} (A(n - n') + r^{\lambda} - r^{\lambda'}) \{s_i^{n, \lambda} - s_i^{n', \lambda'}\} \{s_k^{n, \lambda} - s_k^{n', \lambda'}\}. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Betrachten wir wieder nur langsam mit dem Ort veränderliche Verschiebungen und definieren wir Funktionen  $s_i^{\lambda}(r)$ , welche diese Verschiebungen beschreiben mit  $s_i^{n, \lambda} = s_i^{\lambda}(A n + r^{\lambda})$ , so könnte man wie im zweiten Abschnitt versuchen, den Übergang zur elastischen Theorie durchzuführen. Die elastische Theorie kennt nur ein einfaches Verschiebungsfeld, wir haben aber  $n$  verschiedene Verschiebungsfelder. Was man im elastischen Fall tatsächlich beobachtet, sind die makroskopischen Verschiebungen der gesamten Zelle und nicht die Verschiebungen der einzelnen Gitter gegeneinander. Es ist daher zweckmäßig ein Verschiebungsfeld zu definieren, welches die Verschiebung der Zelle als Gesamtheit beschreibt. Offenbar ist die Verschiebung des Schwerpunktes der Zelle das geeignete Maß. Daher setzen wir

$$s_i^{\lambda}(r) = s_i(r) + u_i^{\lambda}(r) \quad (14)$$

mit

$$\sum_{\lambda} m_{\lambda} u_i^{\lambda} = 0. \quad (14a)$$

$m_{\lambda}$  ist die Masse der  $\lambda$ -Atome.  $s_i$  ist dann die Verschiebung des Schwerpunkts, die  $u_i^{\lambda}$  beschreiben die Verschiebungen der einzelnen Gitter relativ zum Schwerpunkt.  $s_i^{n, \lambda} - s_i^{n', \lambda'}$  in (13) wird also nun ersetzt durch

$$u_i^{\lambda}(A n + r^{\lambda}) - u_i^{\lambda'}(A n' + r^{\lambda'}) + s_i(A n + r^{\lambda}) - s_i(A n' + r^{\lambda'}).$$

Genau wie im zweiten Abschnitt entwickeln wir nun in (13) alle auftretenden Größen der Verschiebungsfelder um die Stelle  $A n$ . Dabei vernachlässigen wir die Ableitungen der  $u_i^{\lambda}$ , da ja die  $u_i^{\lambda}$  selbst explizit stehen bleiben und die Ableitungen nach Voraussetzung klein sein sollen. Aus dem gleichen Grunde bleiben auch nur die ersten Ableitungen der Schwerpunktsverschiebung stehen. Man überzeugt sich leicht, daß

dann wegen der Gleichgewichtsbedingungen der erste Term in (13) verschwindet und man erhält

$$\Phi = \frac{1}{4} \sum_{\substack{n n' \\ \lambda \lambda' \\ i k}} \varphi_{i k}^{\lambda \lambda'} (A(n - n') + \mathbf{r}^\lambda - \mathbf{r}^{\lambda'}) \{u_i^\lambda - u_i^{\lambda'} + \sum_l s_{i l} (A(n - n') + \mathbf{r}^\lambda - \mathbf{r}^{\lambda'})_l\}_{A n} \left. \vphantom{\sum} \right\} \quad (13a)$$

Das Argument in den Funktionen des Verschiebungsfeldes ist  $A n$ . Die Summation über  $n'$  liefert wieder von  $n$  unabhängige Koeffizienten. Ersetzt man die Summation über  $n$  wieder durch ein Integral über den Raum, so erhält man endgültig die Integraldarstellung der potentiellen Energie zu

$$\Phi = \int d\mathbf{r} \cdot \left\{ \frac{1}{4} \sum_{\substack{\lambda \lambda' \\ i k}} \left[ \begin{smallmatrix} \lambda & \lambda' \\ i & k \end{smallmatrix} \right] \{u_i^\lambda - u_i^{\lambda'}\} \{u_k^\lambda - u_k^{\lambda'}\} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{i k l m} T_{i k l m} \cdot s_{i l} s_{k' m} + \sum_{\substack{\lambda \\ i k m}} \left[ \begin{smallmatrix} \lambda \\ i k m \end{smallmatrix} \right] u_i^\lambda s_{k' m} \right\}. \quad (13b)$$

Dabei ist die Bedeutung der Koeffizienten

$$\left. \begin{aligned} \left[ \begin{smallmatrix} \lambda' & \lambda \\ i & k \end{smallmatrix} \right] &= \frac{1}{V_Z} \sum_n \varphi_{i k}^{\lambda \lambda'} (A n + \mathbf{r}^\lambda - \mathbf{r}^{\lambda'}) \\ T_{i k l m} &= \frac{1}{2 V_Z} \sum_{\lambda \lambda' n} \varphi_{i k}^{\lambda \lambda'} (A n + \mathbf{r}^\lambda - \mathbf{r}^{\lambda'}) \{A n + \mathbf{r}^\lambda - \mathbf{r}^{\lambda'}\}_l \times \\ &\quad \times \{A n + \mathbf{r}^\lambda - \mathbf{r}^{\lambda'}\}_m, \\ \left[ \begin{smallmatrix} \lambda \\ i k m \end{smallmatrix} \right] &= \frac{1}{V_Z} \sum_{n \lambda'} \varphi_{i k}^{\lambda \lambda'} (A n + \mathbf{r}^\lambda - \mathbf{r}^{\lambda'}) \{A n + \mathbf{r}^\lambda - \mathbf{r}^{\lambda'}\}_m. \end{aligned} \right\} \quad (15a-c)$$

Bei Zentralkräften sind alle lateinischen und griechischen Indizes in den Koeffizienten (15) vertauschbar. Man setzt dies indem man  $\gamma a$  mit  $\eta^{a' \gamma'}$  in die Gl. (15) einsetzt und bemerkt, daß wegen der Gleichgewichtsbedingungen (12) wieder die mit  $\delta_{i j}$  behafteten Terme verschwinden. Auch bei der Umformung (13a) nach (13b) ist von diesen Eigenschaften der Koeffizienten Gebrauch gemacht. Ferner gilt noch die Relation:

$$\sum_{\lambda} \left[ \begin{smallmatrix} \lambda \\ i k m \end{smallmatrix} \right] = 0. \quad (15d)$$

Die Koeffizienten (15) sind mit den von Born benutzten Ausdrücken identisch. Die kinetische Energie kann genau so durch ein Integral

dargestellt werden

$$\left. \begin{aligned} E_{\text{kin}} &= \int d\tau \cdot \left\{ \frac{\varrho}{2} \sum_i \dot{s}_i^2 + \sum_{\lambda i} \frac{\varrho_\lambda}{2} (\dot{u}_i^\lambda)^2 \right\} \\ \text{mit} \quad \varrho_\lambda &= \frac{m_\lambda}{V_Z}, \quad \varrho = \frac{\sum_\lambda m_\lambda}{V_Z} \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Die LAGRANGE-Dichte hängt hier von der Schwerpunktsverschiebung und den Relativverschiebungen ab,  $l(\dot{s}_i, s_{i,l}, \dot{u}_i^\lambda, u_i^\lambda)$ . Die Bewegungsgleichungen lauten

$$\left. \begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial l}{\partial \dot{s}_m} - \sum_l \frac{\partial}{\partial x_l} \frac{\partial l}{\partial s_{m,l}} &= 0, \\ -\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial l}{\partial \dot{u}_m^\lambda} + \frac{\partial l}{\partial u_m^\lambda} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

also

$$\varrho \ddot{s}_m = \sum_l \frac{\partial}{\partial x_l} \left\{ \sum_{n,k} T_{l m n k} s_{n,k} + \sum_{i,\lambda} \left[ \frac{\lambda}{m l i} \right] u_i^\lambda \right\}, \quad (18a)$$

$$\varrho_\lambda \ddot{u}_m^\lambda = - \sum_{n,k} \left[ \frac{\lambda}{m n k} \right] s_{n,k} - \sum_{i,\lambda'} \left[ \frac{\lambda \lambda'}{m i} \right] (u_i^\lambda - u_i^{\lambda'}). \quad (18b)$$

Es ist hier darauf verzichtet, durch die Einführung eines LAGRANGESchen Faktors für die Erfüllung der Nebenbedingung (14a) zu sorgen. Durch Aufsummation der Gl. (18b) und unter Berücksichtigung von (15d) erkennt man, daß  $\sum_\lambda \varrho_\lambda u_m^\lambda = 0$ . Man kann also immer die Nebenbedingungen (14a) erfüllen.

Einige Vorsicht ist dann allerdings bei der Berücksichtigung äußerer Kräfte am Platz. Für die Schwerkraft z. B. steht die entsprechende Kraftdichte nur in (18a), für elektrische Kräfte stehen die entsprechenden Kraftdichten für die einzelnen Gitter nur in (18b). Aber auch hier kann (14a) immer befriedigt werden, weil wegen der Neutralität der Zelle bei Summation der Gl. (18b) über  $\lambda$  auch die Summe über die Kraftdichten verschwindet.

Die Schwerpunktsbewegung ist also nach (18) mit der Relativbewegung der Gitter gekoppelt. Für den Fall, daß die Größe  $\left[ \frac{\lambda}{i k m} \right]$  verschwindet, sind die Bewegungen separiert. Wie BORN gezeigt hat, verschwindet diese Größe für den Fall, daß jedes Teilchen Symmetriezentrum ist. Der Spannungstensor  $P_{lm}$ , dessen Divergenz auf der rechten Seite von (18a) steht, enthält neben den Schwerpunktsverschiebungen auch die inneren Verrückungen der Teilgitter

$$P_{lm} = \sum_{n,k} T_{l m n k} s_{n,k} + \sum_{i,\lambda} \left[ \frac{\lambda}{l m i} \right] u_i^\lambda. \quad (19)$$

Im statischen Fall, für welchen die zeitlichen Ableitungen verschwinden, kann man wegen (18b) die inneren Verrückungen durch die Schwerpunktsverschiebungen ausdrücken. Verschwindet  $\left[ \frac{\lambda}{i k m} \right]$ , so gelten

wegen der totalen Symmetrie von  $T$  wieder die CAUCHYschen Relationen, andernfalls erhält man wegen der inneren Verrückungen der Gitter Zusatzterme, welche die totale Symmetrie des vierstufigen Tensors, welcher Spannungen und Verzerrungen verknüpft, zerstören. Die Rechnungen sind in der anfangs zitierten BORNSchen Darstellung explizit durchgeführt. Für den Fall nur zeitabhängiger Verschiebungen gehen die Gl. (18b) über in die Gleichung zur Bestimmung der optischen Grenzfrequenzen des Gitters. Auch für langsame zeitlich veränderliche elastische Vorgänge kann man den statischen Zusammenhang zwischen Schwerpunkts- und Relativverschiebungen benutzen, jedenfalls solange, als die beteiligten elastischen Frequenzen klein gegen die optischen Frequenzen sind.

Göttingen, Institut für theoretische Physik.



## Ultraviolette Absorptionsbanden an photochemisch veränderten KCl- und KBr-Kristallen.

Von

HEINZ DORENDORF.

Mit 5 Figuren im Text.

(Eingegangen am 1. Februar 1951.)

KCl- und KBr-Kristalle werden im Temperaturgebiet von  $-180^{\circ}\text{C}$  bis  $+75^{\circ}\text{C}$  mit Röntgenlicht bestrahlt und dann ihre Absorptionsspektien im Gebiet von 0,2 bis  $1\mu$  ausgemessen. Es erscheinen neben der F-Bande im sichtbaren mehrere Absorptionsbanden im ultravioletten Spektralgebiet, von denen bisher nur einige bekannt waren. Die Gestalt des Absorptionsspektrums ist stark von der gewählten Bestrahlungstemperatur abhängig.

### § 1. Einleitung.

Durch Bestrahlung von Alkalihalogenidkristallen mit Röntgenlicht entstehen Reaktionsprodukte, die sich durch ihre Absorptionsbanden bemerkbar machen. Lange bekannt ist die Absorption im sichtbaren Spektralgebiet, insbesondere die F-Bande. Sie kann ihrerseits in andere Absorptionsbanden umgewandelt werden [1], [2], [3].

Ebenfalls lange bekannt ist, daß dieselben Absorptionen erzeugt werden können durch einen stöchiometrischen Überschuß von Alkalimetall [3], [4]. Aus diesen Beobachtungen wurde der Schluß gezogen, daß es sich bei diesen Absorptionsbanden um Elektronenbindungen handelt.

In analoger Weise konnten hier im Institut vor 14 Jahren durch stöchiometrischen Überschuß von Halogen Absorptionsbanden erzeugt werden, die im Ultravioletten gelegen sind [8]. Seit einigen Jahren hat man diese Banden auch durch Absorption energiereicher Strahlung (Röntgenlicht und Elektronen) erhalten können und für sie die Namen V-Banden eingeführt. Diese V-Banden kann man in Analogie zu den im langwelligen Spektralgebiet gelegenen Banden durch Bindungen von Defektelektronen deuten [3], [5], [6], [7], [14], [15].

Während die experimentellen Untersuchungen über die F-Bande und ihre Folgeprodukte schon zu einem gewissen Abschluß gekommen sind, kennt man über die V-Banden erst wenige Tatsachen.

Die vorliegende Arbeit untersucht den Einfluß der Temperatur auf Entstehung und Stabilität verschiedener Reaktionsprodukte. Dabei wird deren genetischer Zusammenhang besonders beachtet, weil man ohne ihn nicht zu einer befriedigenden Deutung und zweckmäßigen Nomenklatur gelangen wird.

## § 2. Versuchsanordnung und Arbeitsmethode.

KCl- und KBr-Kristalle wurden im Hochvakuum auf eine Temperatur zwischen  $-180^{\circ}\text{C}$  und  $+75^{\circ}\text{C}$  gebracht, 1 Std mit Röntgenlicht bestrahlt und anschließend bei  $-180^{\circ}\text{C}$  die Absorptionsspektren ausgemessen.

Im einzelnen: Die Kristalle wurden unter Verwendung analysenreiner Substanzen aus dem Schmelzfluß gezogen [9] und innerhalb von 10 Std auf Zimmertemperatur abgekühlt. Ein Spaltstück eines so hergestellten Einkristalles von  $10 \times 10 \times 2\text{ mm}$  Größe befand sich in einem evakuierten Kühltopf, der in Fig. 1 dargestellt ist.

Dieses Kristallstück bedeckte gleichzeitig die beiden  $8 \times 2\text{ mm}$  großen Fenster eines kupfernen Kristallhalters, der an den Boden des Chromeisentopfes angeschraubt war. Durch Verwendung des gleichen Spaltstückes

konnten Dickenunterschiede zwischen Meß- und Vergleichskristall, die sich im langwelligen Ausläufer der Eigenabsorption störend auswirken, weitgehend aufgehoben werden. Der äußere Mantel des Kühltopfes hatte zwei gegenüberliegende Fenster aus Quarzglas für das Meßlicht und um  $90^{\circ}$  dazu versetzt zwei Fenster aus  $50\mu$  dicker Aluminiumfolie für das Röntgenlicht. Äußerer und innerer Teil des Kühltopfes konnten durch einen Glasschliff gegeneinander verdreht werden. Während der Bestrahlung mit Röntgenlicht stand vor dem

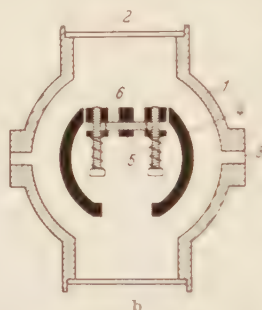
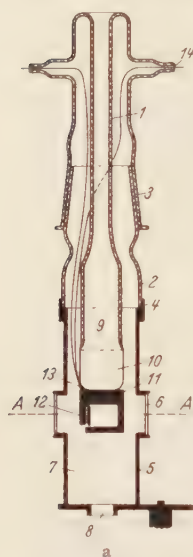


Fig. 1a u. b. a Senkrechter Schnitt durch den Kühltopf ( $\frac{1}{3}$  natürliche Größe). 1 innerer Glaszylinder; 2 äußerer Glaszylinder; 3 drehbare Schliffverbindung; 4 Kittstelle (Siegelack); 5 äußerer Messingzylinder; 6 Quarzfenster; 7 Vakuumraum; 8 zur Hochvakuumpumpe; 9 Raum für das Kühlmittel; 10 Chromeisentopf; 11 Kristallhalter; 12 Kristall; 13 Thermoelement; 14 Gekittete Durchführung des Thermoelements. b Waagerechter Schnitt durch den Kühltopf (A...A in Fig. a,  $\frac{1}{3}$  natürliche Größe). 1 äußerer Messingzylinder; 2 Quarzfenster; 3 Al-Folie; 4 Messingzylinder als Strahlungsschutz; 5 Kristallhalter mit Druckschrauben; 6 Kristall.

einen Fenster des Kristallhalters ein Bleiblech, das nach der Bestrahlung nach leichtem Neigen des ganzen Kühltopfes herunterfiel. Der Schliff wurde um  $90^{\circ}$  gedreht, und der Kristall befand sich in Meßstellung, parallel den Quarzfenstern.

Ein Thermoelement war an den Boden des Chromeisentopfes angelötet und diente zur Einstellung der Bestrahlungstemperatur. Temperaturen zwischen  $20^{\circ}\text{C}$  und der der flüssigen Luft wurden dadurch aufrechterhalten, daß in Abständen von 3 bis 5 min einige Tropfen flüssiger Luft eingeträufelt wurden. Die hierbei auftretenden Temperatur-

schwankungen waren am Boden des Chromeisentopfes selten größer als  $\pm 5^\circ \text{C}$ . Der Temperaturunterschied Chromeisentopf—Kristall wurde durch eine getrennte Messung einmal festgestellt.

Die Bestrahlung erfolgte mit einer Röntgenröhre mit Wolframantikathode, die mit  $6 \cdot 10^4 \text{ V}$  und  $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ Amp}$  betrieben wurde. Die Röhre hatte ein Fenster aus LINDEMANN-Glas. Der Kristall befand sich in etwa 10 cm Abstand vom Brennfleck.

Zur Ausmessung des Absorptionsspektrums diente im sichtbaren Spektralgebiet ein Doppelmonochromator mit Glasoptik und Wolframlampe als Lichtquelle und im Ultravioletten ein Doppelmonochromator mit Quarzoptik und Quecksilberlampe oder Funkenstrecken aus Cadmium, Silber, Zink und Aluminium als Lichtquelle. Im sichtbaren Gebiet wurde mit Kalium- oder Cäsium-Photozelle und Einfaden-elektrometer in Stromschaltung gemessen. Im Ultravioletten wurden zwei hochisolierende Natrium-Photozellen in Aufladeschaltung benutzt (siehe z.B. THOMAS [10]).

Nach der Messung wurde das Kristallstück 10 min auf  $300^\circ \text{C}$  erhitzt und in 1 Std abgekühlt. Dadurch wurden alle durch die Röntgenbestrahlung verursachten Veränderungen beseitigt, und der Kristall konnte für eine weitere Untersuchung benutzt werden. Nach 3- bis 4maliger Verwendung empfahl es sich, ein neues Spaltstück zu nehmen, da die Oberflächen nicht mehr ganz einwandfrei waren.

Die Verfärbung der Kristalle war in Bestrahlungsrichtung bei dieser Wellenlänge des Röntgenlichtes nicht homogen. Deshalb wurde als Ordinate bei den Absorptionsmessungen  $\log \frac{\dot{W}_0}{\dot{W}}$  aufgetragen.  $\dot{W}_0$  = durchgelassene Strahlungsleistung *vor* der Röntgenbestrahlung, gemessen am unverfärbten Teil des Spaltstückes,  $\dot{W}$  = durchgelassene Strahlungsleistung *nach* der Röntgenbestrahlung, gemessen am verfärbten Teil des Spaltstückes<sup>1</sup>.

In KCl- und KBr-Kristallen traten im Gebiet zwischen der Eigenabsorption und der F-Bande insgesamt 7 V-Banden auf, die sich teilweise überlagerten. Um das Absorptionsspektrum aufzulösen und die einzelnen Banden herauszupräparieren, wurde folgender Weg beschritten, der gleichzeitig Aussagen über die Stabilität der einzelnen Banden lieferte:

Der Kristall wurde bei einer Bestrahlungstemperatur zwischen  $-75^\circ \text{C}$  und  $-180^\circ \text{C}$  1 Std bestrahlt, auf  $-180^\circ \text{C}$  abgekühlt und das Absorptionsspektrum ausgemessen (Kurve I in Fig. 2 und 3). Daraufhin wurde der Kristall auf  $+20^\circ \text{C}$  erwärmt, nach zweistündiger Dunkel-pause wieder auf  $-180^\circ \text{C}$  abgekühlt und das Absorptionsspektrum

<sup>1</sup> Bei dem benutzten Röntgenlicht beträgt die Halbwertsdicke für KCl etwa 0,8 mm, für KBr etwa 0,2 mm.

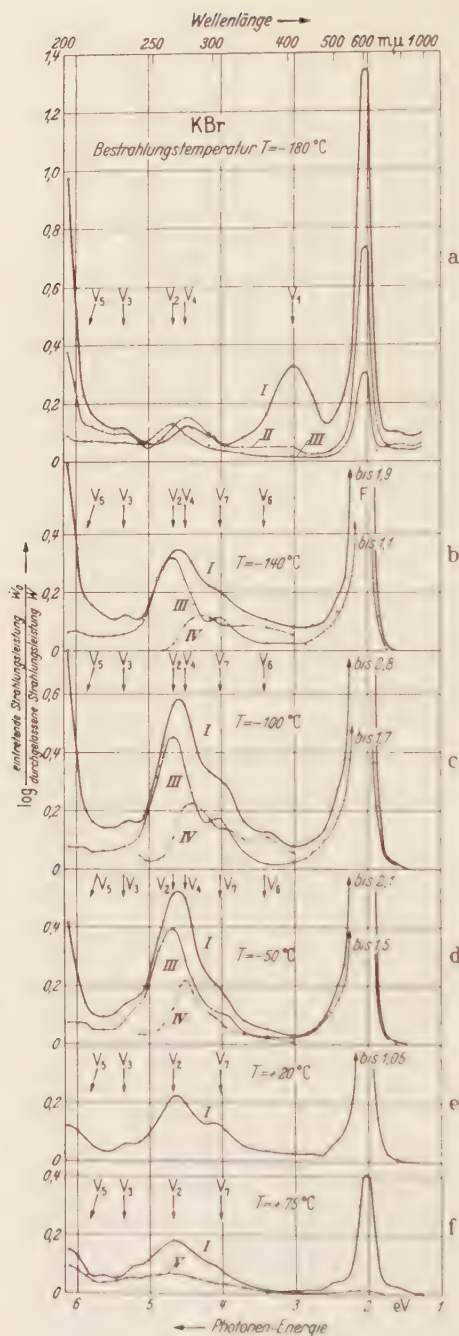


Fig. 2a-f.

erneut ausgemessen (Kurven III in Fig. 2 und 3). Die Kurven IV zeigen die Abnahme der Absorption durch die Erwärmung (Kurven I—III) und präparieren aus den Absorptionsspektren I die weniger stabilen Banden heraus, während in den Kurven III die stabileren Banden erhalten bleiben. Eine verfeinerte Analyse konnte bei der Bestrahlungstemperatur  $T = -180^\circ\text{C}$  in Fig. 2a durch eine kurze, vorübergehende Erwärmung auf  $-140^\circ\text{C}$  erhalten werden (Kurve II), bevor der Kristall auf  $+20^\circ\text{C}$  erhitzt wurde.

Durch Variation der Bestrahlungstemperatur und Anwendung der oben beschriebenen Versuchstechnik konnten die verschiedenen V-Banden gut getrennt werden.

### § 3. Meßergebnisse.

In Fig. 2a–f und 3a–e sind die an KBr- und KCl-Kristallen bei verschiedenen Bestrahlungstemperaturen erhaltenen Ergebnisse dargestellt. Die Tabelle 1 enthält Maxima und Halbwertsbreiten der gefundenen Absorptionsbanden. Die Ergebnisse an

Fig. 2a–f. Absorptionsspektren von KBr-Kristallen nach einstündiger Bestrahlung mit Röntgenlicht ( $6 \cdot 10^4\text{ V}$ ,  $7,5 \cdot 10^{-3}\text{ Amp}$ ) bei verschiedenen Bestrahlungstemperaturen  $T$ . Ordinate:  $\log W_0/W$ .  $W_0$  = durchgelassene Strahlungsleistung vor der Röntgenbestrahlung,  $W$  = nach der Röntgenbestrahlung. Abszisse: Photonen-Energie des eingestrahltten Lichtes in eV. Alle Messungen wurden bei  $-180^\circ\text{C}$  durchgeführt. Kurve I: Nach Röntgenbestrahlung. Kurve II: Nach kurzer vorübergehender Erwärmung auf  $-140^\circ\text{C}$ . Kurve III: Nach zweistündiger Dunkelpause bei  $20^\circ\text{C}$ . Kurve IV: Abnahme der Absorption durch Erwärmung auf  $20^\circ\text{C}$  (Kurve I–III). Kurve V: Nach einhalbstündiger Einstrahlung von Glühlicht der Wellenlängen  $\lambda > 550\text{ m}\mu$ .



Tabelle 1. Maxima und Halbwertsbreiten bei  $-180^{\circ}\text{C}$  für die verschiedenen V-Zentren in KCl- und KBr-Kristallen. Die Genauigkeit der einzelnen Werte ist sehr unterschiedlich.

	$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_4$	$V_5$	$V_6$	$V_7$	
KCl	356 3,48 0,73	230 5,37 0,5	212 5,83 0,35	$\sim 254$ $\sim 4,87$ ?	$< 200$ $> 6,18$ ?	334 3,70 ?	300 4,12 ?	$\mu\mu$ } Maximum eV } Halbwertsbreite
KBr	410 3,02 0,7	265 4,67 0,6	231 5,35 $\sim 0,45$	275 4,50 $\sim 0,4$	$< 202$ $> 6,11$ ?	362 3,42 ?	308 4,01 ?	$\mu\mu$ } Maximum eV } Halbwertsbreite

beiden Substanzen können gleichzeitig besprochen werden, da KBr und KCl ein sehr ähnliches Verhalten zeigen.

Die Vielzahl der Banden kann man zunächst grob in zwei Gruppen aufteilen:

1. Die erste Gruppe erscheint nur (bzw. hauptsächlich) bei Bestrahlungstemperaturen um  $-180^{\circ}\text{C}$  und entsteht wahrscheinlich durch reine Elektronenprozesse. Diese Gruppe besteht aus der  $V_1$ -Bande und einer Bande dicht vor der Eigenabsorption, die wir  $V_5$  nennen wollen (Fig. 2a und 3a). (Siehe auch [7] und [14].)

2. Die zweite Gruppe besteht aus drei dicht benachbarten Banden. Sie liegen zwischen der  $V_1$ - und der  $V_5$ -Bande und bilden sich am besten bei Bestrahlungstemperaturen zwischen  $-50^{\circ}\text{C}$  und  $-100^{\circ}\text{C}$  aus

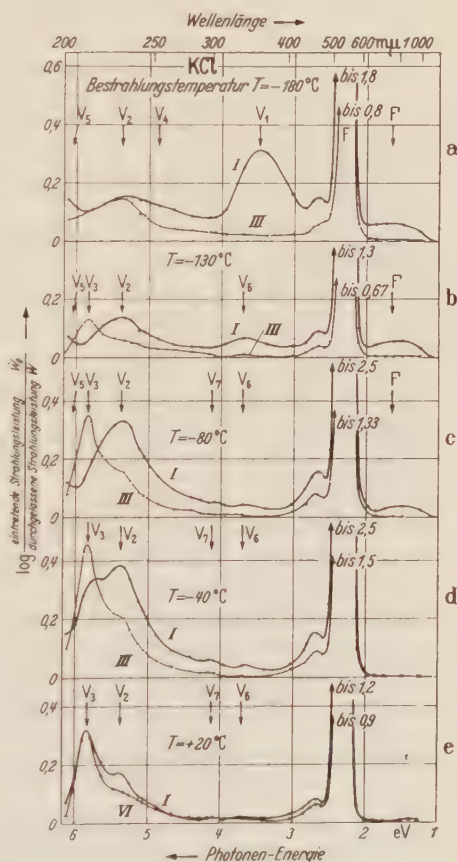


Fig. 3a-e. Absorptionsspektren von KCl-Kristallen nach einstündiger Bestrahlung mit Röntgenlicht ( $6 \cdot 10^4 \text{ V}$ ,  $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ Amp}$ ) bei verschiedenen Bestrahlungstemperaturen  $T$ . Ordinate:  $\log \bar{W}_0/\bar{W}$ .  $\bar{W}_0$  = durchgelassene Strahlungsleistung vor der Röntgenbestrahlung,  $\bar{W}$  = nach der Röntgenbestrahlung. Abszisse: Photonen-Energie des eingestrahlinten Lichtes in eV. Alle Messungen wurden bei  $-180^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. In Teilbild a wurde die doppelte Bestrahlungszeit gewählt. Kurve I: Nach der Röntgenbestrahlung. Kurve III: Nach zweistündiger Dunkelpause bei  $20^{\circ}\text{C}$ . Kurve VI: Nach 48 Std Dunkelpause bei  $20^{\circ}\text{C}$ .

Fig. 3a-e.

(Fig. 2c u. d und 3c u. d). Die Entstehung dieser Banden dürfte mit Ionendifusionsprozessen verknüpft sein.

Außer diesen beiden Gruppen sind noch zwei weitere V-Banden ( $V_6$  und  $V_7$ ) zu erwähnen. Von diesen erreicht nur die  $V_7$ -Bande im KBr eine nennenswerte Höhe. Beide Banden liegen zwischen der  $V_1$ -Bande und der mittleren Bandengruppe.

Über  $0^\circ\text{C}$  nimmt die Rekombination zwischen V- und F-Zentren mit steigender Temperatur stark zu, so daß mit wachsender Bestrahlungstemperatur die Konzentration der stabilisierten V- und F-Zentren stark abnimmt (Fig. 2e u. f und 3e).

Auf der kurzwelligen Seite der F-Bande erscheint die Nebenbande, die KLEINSCHROD<sup>11</sup> in additiv verfarbten Kristallen und CASLER, PRINGSHEIM und YUSTER in röntgenverfärbten Kristallen gefunden haben. Sie ist als Elektronenniveau anzusprechen.

*Gruppe 1.* Die Banden der Gruppe 1 ( $V_1$  und  $V_3$ ) bilden sich optimal bei  $-180^\circ\text{C}$ . Doch ist bei noch tieferen Bestrahlungstemperaturen eine höhere Konzentration vor allem an  $V_1$ -Zentren zu erwarten. Messungen bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs sind in Vorbereitung. Wir befinden uns bei  $-180^\circ\text{C}$  gerade an der Grenze des Stabilitätsbereiches der  $V_1$ -Zentren. Eine kurze, vorübergehende Erwärmung auf  $-140^\circ\text{C}$  zerstört die  $V_1$ -Zentren vollkommen, die  $V_3$ -Zentren zum größten Teil, durch Rekombination mit F-Zentren (Fig. 2a). Aber selbst schon bei  $-180^\circ\text{C}$  ist die Lebensdauer der  $V_1$ -Zentren gering. Ihre Konzentration vermindert sich schon im Laufe weniger Stunden erheblich. Dabei ist die relative Abnahme der F-Bande um den Faktor 3 bis 5 geringer.

*Gruppe 2.* Die mittlere Bandengruppe besteht aus den schon bekannten Banden  $V_2$  und  $V_3$  [5], [6], [8] und einer weiteren Bande  $V_4$ . Die kurzwelligste Bande  $V_3$  ist am stabilsten, die langwelligste Bande  $V_4$  am instabilsten.

Die  $V_4$ -Bande entsteht schon bei Bestrahlungstemperaturen von  $-180^\circ\text{C}$ . Nach Erwärmung auf  $-140^\circ\text{C}$  hat die Konzentration an  $V_4$ -Zentren etwas zugenommen (möglicherweise auf Kosten der  $V_1$ -Bande). Erwärmung auf  $-20^\circ\text{C}$  zerstört die  $V_4$ -Zentren vollkommen. An ihrer Stelle entstehen dabei  $V_2$ -Zentren (Fig. 2a). Im KCl entsteht die  $V_4$ -Bande schon bei  $-130^\circ\text{C}$  nicht mehr, im KBr dagegen noch bei  $-50^\circ\text{C}$ .

Die  $V_2$ -Bande bildet sich hauptsächlich bei Bestrahlungstemperaturen zwischen  $-140^\circ\text{C}$  und  $-40^\circ\text{C}$ . Bei Erwärmung auf  $20^\circ\text{C}$  beobachtet man im KCl bereits deutlich eine Umlagerung von  $V_2$ - in  $V_3$ -Zentren (Fig. 3b, c und d), während im KBr die  $V_2$ -Bande ungeändert bleibt (Fig. 2b, c und d).

Die  $V_3$ -Bande wird optimal bei Bestrahlungstemperaturen um  $+20^\circ\text{C}$  gebildet. Sie stellt die stabilste der heute bekannten Defektelektronenbindungen dar. Im Falle des KBr ist sie bei den gewählten Bestrahlungsbedingungen nur schwach angedeutet. Die  $V_3$ -Zentren scheinen dann, wenn sie bei tieferen Temperaturen erzeugt worden sind, bei Erwärmung auf  $+20^\circ\text{C}$  zu zerfallen. Trotzdem sind sie auch im KBr von allen bisher bekannten V-Zentren die stabilsten. Das entnimmt man aus folgendem Versuch (Fig. 4): Man erzeugt eine hohe Konzentration an  $V_3$ -Zentren durch Bestrahlungsbedingungen mit großer Energiedichte der absorbierten Röntgenstrahlung ( $3 \cdot 10^{14}$  V,  $17 \cdot 10^{-3}$  Amp, Cu-Antikathode, 3 Std bei  $20^\circ\text{C}$ ). In diesem Falle ist die  $V_3$ -Bande größer als die  $V_2$ -Bande. Nach einer Dunkelpause von 14 Std ist ein Teil der  $V_2$ -Zentren (zusammen mit einem Teil der F-Zentren) abgebaut, während die  $V_3$ -Konzentration konstant geblieben ist.

Nimmt man an, daß die Bildung der stabileren Zentren eine Assoziation von Halogenionenlücken erfordert, so muß die Platzwechselwahrscheinlichkeit des Halogenions hierbei eine entscheidende Rolle spielen. Man wird also den größeren Ionenradius des Bromions verantwortlich machen für die erschwerte Ausbildung der  $V_3$ -Bande im KBr.

Zusammenfassend kann man über die mittlere Bandengruppe  $V_4$ ,  $V_2$ ,  $V_3$  folgendes sagen: Da ihre Entstehung eine merkliche Wärmebewegung voraussetzt, dürfte sie mit Ionendiffusionsprozessen verknüpft sein. Die Stabilität der Banden nimmt nach kürzeren Wellenlängen zu. Eine thermochemische Umwandlung in der Richtung zur stabileren Form hin ( $V_4 \rightarrow V_2 \rightarrow V_3$ ) ist zu beobachten.

#### § 4. Über das Ausbleichen der Absorptionsbanden.

Unter dem Ausbleichen wollen wir das Verschwinden von Absorptionsfläche bei thermischer oder optischer Behandlung ohne Aufbau einer neuen Absorption außerhalb der Eigenabsorption verstehen. Die im vorigen Paragraphen beschriebene thermochemische Umwandlung von  $V_4$ - in  $V_2$ - und weiter in  $V_3$ -Zentren nennen wir also nicht Ausbleichen in diesem Sinne, ebensowenig wie die optische Umwandlung der F-Bande in die langwelligeren Banden bei MOLNAR und PETROFF [3], [4].

Das thermische und optische Ausbleichen der F-Bande in Kristallen, die durch energiereiche Strahlung verfärbt worden sind, ist schon lange bekannt [12].

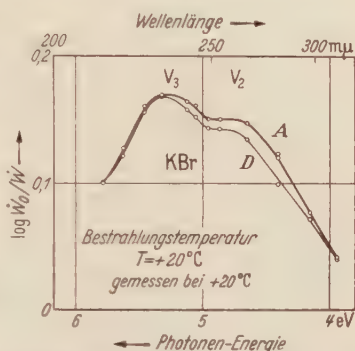


Fig. 4. Kurve A: Absorptionsspektrum eines KBr-Kristalles nach dreistündiger Röntgenbestrahlung ( $3 \cdot 10^{14}$  V,  $17 \cdot 10^{-3}$  Amp) bei Bestrahlungstemperatur  $T = 20^\circ\text{C}$ . Gemessen bei  $20^\circ\text{C}$ . Kurve D: Absorptionsspektrum nach 14 Std Dunkelpause.

Auch die V-Zentren können thermisch und optisch ausgebleicht werden. Das haben CASLER, PRINGSHEIM und YUSTER für  $V_1$ -Zentren und ALEXANDER und SCHNEIDER für  $V_2$ - und  $V_3$ -Zentren gezeigt. Zwischen den Bleichprozessen in diesen beiden Untersuchungen besteht jedoch ein wesentlicher Unterschied:

CASLER, PRINGSHEIM und YUSTER strahlen bei  $-185^\circ\text{C}$  in die  $V_1$ -Bande ein und beobachten neben dem restlosen Verschwinden der  $V_1$ -Absorption einen teilweisen Abbau der F-Bande. Zum gleichen

Ergebnis führt eine Erwärmung auf  $-140^\circ\text{C}$  (Fig. 2a). Man ist geneigt anzunehmen, daß diese Art von Bleichprozeß eine Rekombination zwischen V- und F-Zentren darstellt. Hierzu ist noch zu bemerken, daß ein bei tieferer Temperatur bestrahlter Kristall bei Erwärmung bereits dicht oberhalb der Bestrahlungstemperatur zu leuchten beginnt.

Das Ausbleichen der V-Banden bei ALEXANDER und SCHNEIDER scheint ein ganz anderer Prozeß zu sein. Diese strahlen bei  $20^\circ\text{C}$  in die  $V_2$ - und  $V_3$ -Bande ein und beobachten eine

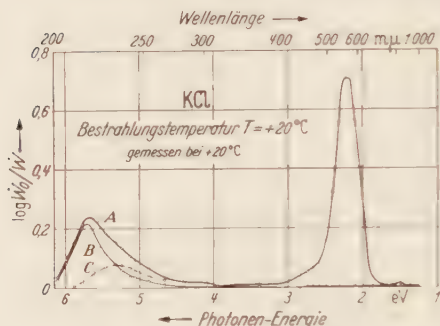


Fig. 5. Kurve A: Absorptionsspektrum eines KCl-Kristalles nach einstündiger Röntgenbestrahlung ( $6 \cdot 10^4$  V,  $7,5 \cdot 10^{-3}$  Amp) bei Bestrahlungstemperatur  $T = 20^\circ\text{C}$ . Gemessen bei  $20^\circ\text{C}$ . Kurve B: Absorption nach einstündiger Einstrahlung von Glühlicht der Wellenlängen  $\lambda > 500\text{ m}\mu$ . Kurve C: Abnahme der Absorption durch die Lichteinstrahlung.

Abnahme der V-Absorption mit einer Quantenausbeute von ungefähr 1 ohne Beeinflussung der F-Bande. Die V-Absorption kehrt jedoch nach einigen Tagen vollkommen zurück. Bei diesem Ausbleichprozeß scheint es sich nicht um eine Rekombination zwischen V- und F-Zentren zu handeln.

Über einen ähnlichen Prozeß an den F-Zentren können wir berichten. Ein KCl-Kristall wird bei  $+20^\circ\text{C}$  mit Röntgenlicht verfarbt. Das Absorptionsspektrum zeigt Kurve A in Fig. 5. Durch Einstrahlung von Glühlicht der Wellenlängen  $\lambda > 500\text{ m}\mu$  können die F-Zentren restlos beseitigt werden (Quantenausbeute etwa 1), während aus der Gruppe der V-Zentren nur ein Teil der  $V_2$ -Zentren abgebaut wird und die  $V_3$ -Absorption ungeändert bleibt (Kurve B). Durch diese optische Beseitigung der F-Bande ist dem Kristall die Lumineszenzfähigkeit genommen: Während ein bei  $-20^\circ\text{C}$  bestrahlter KCl-Kristall bei Erwärmung bei  $-130^\circ\text{C}$  zu leuchten beginnt, leuchtet ein Kristall nach

<sup>1</sup> Auch ALEXANDER und SCHNEIDER beschreiben die Beseitigung der F-Zentren ohne Abbau der V-Absorption durch Einstrahlung in die F-Bande, jedoch bei gleichzeitiger Anwesenheit eines starken elektrischen Feldes (2000 V/cm).



Beseitigung der sichtbaren Absorption praktisch nicht. Man möchte daraus schließen, daß die Lumineszenz bevorzugt bei Rekombinationsprozessen zwischen F- und V-Zentren auftritt.

Zusammengefaßt läßt sich folgendes sagen: Die Absorption eines durch energiereiche Strahlung verfärbten Kristalles kann sich durch drei verschiedene Prozesse ändern:

1. Durch Umwandlung einer V-Zentrensorte in eine andere bzw. von F-Zentren in Zentren mit anderen Elektronenbindungen,
2. durch Rekombination von F-Zentren mit V-Zentren, begleitet von Lumineszenz,
3. durch einseitigen Abbau von F-Zentren oder V-Zentren. Für diese letzte Erscheinung fehlt eine Deutung.

### § 5. Bemerkungen.

Es wäre verfrüht, für jede einzelne Bande ein bestimmtes Modell angeben zu wollen. Dazu sind noch weitere, vor allem lichtelektrische Untersuchungen notwendig. Jedoch kann man sagen, daß der Zahl an möglichen Elektronenbindungen (MOLNAR und PETROFF) eine fast gleichgroße Zahl an Defektelektronenbindungen gegenübersteht.

Bei der Aufstellung konkreter Modelle sind noch folgende zwei Tatsachen zu beachten:

1. Die schon im § 1 erwähnten Untersuchungen von E. MOLLWO [8]. In ihnen wurden die Banden  $V_2$  und  $V_3$  in KBr- und KJ-Kristallen bei additiver Verfärbung durch Halogendampf gefunden. Da die Halogenkonzentration im Kristall bei verschiedenen Temperaturen dem Halogendampfdruck im Außenraum proportional ist, müssen die  $V_2$ - und  $V_3$ -Zentren molekulartige Gebilde sein.

2. In diesem Zusammenhange muß die Dissertation von THOMAS [10] zur Photochemie des KH-KBr-Mischkristalles erwähnt werden. THOMAS untersuchte die Bildung von F-Zentren aus KH-Zentren und fand bei tiefen Temperaturen zwei Zwischenprodukte, deren Existenz sich im KBr durch zwei Absorptionsbanden bei  $203\text{ m}\mu$  und  $265\text{ m}\mu$  bemerkbar macht. Wir halten sie vorläufig für identisch mit den Banden  $V_5$  und  $V_2$ , die an den gleichen Stellen liegen.

SEITZ [13] hat bereits theoretische Überlegungen über die bisher bekannter.  $V_1$ -,  $V_2$ - und  $V_3$ -Zentren angestellt. Das von ihm gegebene Modell für das  $V_1$ -Zentrum besteht aus einem Defektelektron, gebunden an ein Halogenion auf *normalem* Gitterplatz. Dieses Modell liefert eine so geringe Stabilität wie es die  $V_1$ -Bande des Experiments verlangt.

### Zusammenfassung.

Bei der Bestrahlung von Einkristallen aus KCl und KBr mit Röntgenlicht werden neben der bekannten F-Bande im sichtbaren Spektralgebiet

sieben Absorptionsbanden (V-Banden) im ultravioletten Spektralgebiet beobachtet, von denen bisher nur drei bekannt waren (Fig. 2 und 3).

Bei sehr tiefen Bestrahlungstemperaturen ( $-180^{\circ}\text{C}$ ) entstehen vorwiegend die Banden  $V_1$  und  $V_5$ , die reinen Elektronenübergängen zugeschrieben werden. Sie zerfallen bei Temperaturerhöhung.

Bei Bestrahlungstemperaturen zwischen  $-100^{\circ}\text{C}$  und  $-50^{\circ}\text{C}$  entstehen vorwiegend die Banden  $V_1$ ,  $V_2$  und  $V_3$ , bei deren Bildung wahrscheinlich Ionendifusionsprozesse mitwirken. Daneben erscheinen schwach angedeutet zwei weitere Banden  $V_6$  und  $V_7$ .

Durch geeignete Temperaturbehandlung können die V-Banden zum Teil ineinander überführt werden.

Oberhalb  $+100^{\circ}\text{C}$  verschwinden alle V-Zentren vorwiegend durch thermische Rekombination mit F-Zentren.

Herrn Dr. H. PICK danke ich sehr für die Anregung und Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. F. STÖCKMANN für anregende Diskussionen. Ganz besonderen Dank schulde ich Herrn Prof. R. W. POHL für die Aufnahme in seinem Institut, die vielseitige Förderung und sein lebhaftes Interesse am Fortgang der Arbeit.

### Literatur.

- [1] OTTMER, R.: Z. Physik **46**, 798 (1929). — [2] PICK, H.: Ann. Phys. (5) **37**, 421 (1940). — [3] MOLNAR, J. P.: Diss. Massachusetts Inst. of Technology 1944. — [4] PETROFF, St.: Z. Physik **127**, 443 (1950). — [5] ALEXANDER, J., and E. E. SCHNEIDER: Nature (Lond.) **164**, 653 (1949). — [6] DORENDORF, H., u. H. PICK: Z. Physik **128**, 166 (1950). — [7] CASLER, R., P. PRINGSHEIM and Ph. YUSTER: J. chem. Physics **18**, 887 (1950). — [8] MOLLWO, E.: Ann. Phys. (5) **29**, 394 (1937). — [9] KORTH, K.: Z. Physik **84**, 677 (1933). — [10] THOMAS, H.: Ann. Phys. (5) **38**, 601 (1940). — [11] KLEINSCHROD, F. G.: Ann. Phys. (5) **27**, 97 (1936). Siehe auch PETROFF [4]. — [12] GOLDSTEIN, E.: Wiedemanns Ann. **60**, 491 (1897). — RÖNTGEN, W. C.: Ann. Phys. **64**, 1 (1921). — [13] SEITZ, F.: Physic. Rev. **79**, 529 (1950). — [14] BURSTEIN, E., and J. J. OBERLY: Physic. Rev. **79**, 903 (1950). — [15] CASLER, R., P. PRINGSHEIM and Ph. YUSTER: J. chem. Physics **18**, 1564 (1950).

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität, Januar 1951.

## Über ein Verfahren zur Messung sehr hoher Temperaturen in nahezu durchlässigen Bogensäulen\*.

Von

RUDOLF WILHELM LARENZ, Hannover.

Mit 3 Figuren im Text.

(Eingegangen am 27. Dezember 1950.)

Durch Modifikation astrophysikalischer Methoden und Erweiterung eines von HÖRMANN entwickelten Gedankens wird ein Verfahren ausgearbeitet, das in Bogensäulen Messungen bis zu extrem hohen Temperaturen erlaubt<sup>1</sup>.

### § 1. Einleitung.

In der vorliegenden Arbeit soll ein spektralphotometrisches Verfahren mitgeteilt werden, das die Temperaturverteilung in Bogensäulen sehr hoher Temperatur zu messen gestattet. Bei diesem Verfahren wird eine von HÖRMANN<sup>2</sup> angegebene Methode erweitert und für Messung sehr hoher Temperaturen dadurch fruchtbar gemacht, daß sie mit den im Anschluß an SAHA von FOWLER und MILNE<sup>3</sup> begründeten astrophysikalischen Methoden kombiniert wird. Die Ansätze von FOWLER und MILNE müssen zu diesem Zweck den in einer Bogensäule herrschenden physikalischen Bedingungen angepaßt werden.

Im Gegensatz zu einem kürzlich von H. BARTELS<sup>4</sup> ausgearbeiteten Verfahren zur Messung hoher Temperaturen, das für die zur Messung herangezogenen Linien starke Selbstumkehr voraussetzt, wird hier verlangt, daß die Absorption in der Bogensäule für die Spektralbezirke, in denen gemessen wird, nur sehr klein ist. Die Anwendung des Verfahrens ist weiter an die Möglichkeit gebunden, daß sich in der Bogensäule Temperaturen erreichen lassen, bei denen der Ionisierungsgrad die Größenordnung 1 erreicht. In § 2 wird eine allgemeine Begründung des Verfahrens gegeben. In § 3 werden die formalen Grundlagen entwickelt und dabei auch die Unterschiede behandelt, die sich gegenüber

\* Vorgetragen auf der Tagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in der Britischen Zone in Münster am 15. April 1950.

<sup>1</sup> In einer unmittelbar folgenden Arbeit werden Messungen am GERDIEN-Bogen bis 34000° K mitgeteilt.

<sup>2</sup> HÖRMANN, H.: Z. Physik **97**, 539 (1935).

<sup>3</sup> FOWLER, R. H.: Statistische Mechanik. Leipzig 1931. Siehe auch A. UNSÖLD, Physik der Sternatmosphären. Berlin 1938. Dort ausführliches Literaturverzeichnis.

<sup>4</sup> BARTELS, H.: Z. Physik **127**, 243 (1950); **128**, 546 (1950).

den Rechnungen von FOWLER und MILNE aus der veränderten physikalischen Situation ergeben. In § 4 wird eine Fehlertheorie entwickelt, soweit das in allgemeiner Form möglich ist.

## § 2. Grundlagen der Methode.

Wir setzen in der Bogensäule örtliches Temperaturgleichgewicht voraus. „Örtliches Temperaturgleichgewicht“ sei hier so verstanden, daß sich die Verteilung der Energie über die einzelnen Partikel durch eine BOLTZMANN-Verteilung beschreiben läßt. Es sei also nicht gefordert, daß auch die Strahlungsdichte dieser Temperatur entspricht. Die Strahlungsdichte wird unter den Bedingungen, wie sie hier für die Anwendung der Methode verlangt werden, immer sehr viel kleiner sein. Ob in der Bogensäule die Fiktion dieses örtlichen Temperaturgleichgewichts ausreichend genähert wird, läßt sich bis zu einem gewissen Grad durch Kontrollen prüfen, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Wir setzen weiter Axialsymmetrie der Säule voraus und beobachten die Emission auf Strahlen, die in einer zur Säulenachse senkrechten Ebene liegen. Die Säulenpunkte in dieser Ebene seien auf ein Koordinatensystem bezogen, dessen Nullpunkt in die Säulenachse gelegt wird, während die  $x$ -Achse in der Beobachtungsrichtung, die  $y$ -Achse senkrecht dazu liegen möge. Es sei  $r$  die radiale Entfernung eines Punktes von der Säulenachse und der Säulenradius sei  $r_0$ . Die zur  $x$ -Achse parallelen Beobachtungsstrahlen sind eindeutig durch den Abstand  $y$  von der Säulenachse festgelegt.

Zur Messung der Temperaturverteilung kann sowohl Linienemission wie Emission in einem Kontinuum herangezogen werden. Wesentliche Voraussetzung ist in jedem Fall, daß die Absorption in der Säule auf den Frequenzen, die der Messung zugrunde gelegt werden, nur sehr klein ist. Auf Möglichkeiten, die hinreichende Erfüllung dieser Voraussetzung zu kontrollieren, wird später hingewiesen.

Wir erörtern das Prinzip der Methode zunächst an einem möglichst einfachen Fall, indem wir uns auf die Messung an einer Linie beziehen. Es sei vorausgesetzt, daß die Linienemission nicht durch unterlagerte Kontinua gestört wird. Es sei  $I(y)$  die auf dem Strahl mit dem Achsenabstand  $y$  emittierte Gesamtstrahlungsdichte der Linie. Der dieser Linie entsprechende Emissionskoeffizient sei in seinem radialen Verlauf durch  $\epsilon(r)$  beschrieben. Dann gilt, wenn wir die Absorption in der Säule vernachlässigen dürfen,

$$I(y) = 2 \int_0^{\sqrt{r_0^2 - y^2}} \epsilon(\sqrt{x^2 + y^2}) dx. \quad (1)$$

Ist  $I(y)$  über den ganzen Querschnitt der Säule gemessen, so ergibt sich  $\epsilon(r)$  als Lösung der ABEL'schen Integralgleichung (1). Kann man



andererseits  $\varepsilon$  als Funktion der Temperatur  $T$  und des Druckes  $P$  berechnen, so läßt sich aus der Gleichung

$$\varepsilon(r) = \varepsilon[T, P] \quad (2)$$

bei gegebenem Druck die radiale Temperaturverteilung der Säule bestimmen. Die experimentelle Durchführung dieses im Prinzip so einfachen Verfahrens wird dadurch erschwert, daß unter Umständen sehr große Strahldichten *absolut* gemessen werden müssen. Außerdem wird aber die Berechnung von  $\varepsilon(T, P)$  im allgemeinen daran scheitern, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten, die als Faktor in  $\varepsilon(T, P)$  eingehen, nur unzureichend bekannt sind. Beide Schwierigkeiten entfallen sofort, wenn für einen bestimmten Radius  $\tilde{r}$  die Temperatur  $\tilde{T}$  bekannt ist. Dann kann man die Gl. (2) ersetzen durch

$$\varepsilon^*(r) = \frac{\varepsilon(r)}{\varepsilon(\tilde{r})} = \frac{\varepsilon[T, P]}{\varepsilon[\tilde{T}, P]} = \varepsilon^*[T, P]. \quad (3)$$

Die Funktion  $\varepsilon^*(r)$  läßt sich durch passende Normierung schon ermitteln, wenn nur der relative Verlauf der Funktion  $\varepsilon(r)$  bekannt ist. Eine Funktion  $\varepsilon'(r)$ , die den relativen Verlauf von  $\varepsilon(r)$  richtig wiedergibt, erhält man durch Lösung der Gleichung

$$\frac{I(y)}{I(0)} = 2 \int_0^{\sqrt{1-y^2}} \varepsilon'(\sqrt{x^2 + y^2}) dx \quad (4a)$$

mit

$$\varepsilon'(r) = \frac{\varepsilon(r)}{I(0)}. \quad (4b)$$

Hier bedarf es also nur der Messung der Funktion  $\frac{I(y)}{I(0)}$ , die im astrophysikalischen Sprachgebrauch als Mitte-Rand-Variation bezeichnet wird. Weiter aber fällt in der Funktion  $\varepsilon^*[T, P]$  die Übergangswahrscheinlichkeit heraus.  $\varepsilon^*[T, P]$  läßt sich im allgemeinen mit ausreichender Genauigkeit berechnen. Auf diesem Wege hat HÖRMANN den Temperaturabfall in einem Kohlebogen bestimmt, indem er für  $\tilde{r} = 0$  einen Wert  $\tilde{T}$  einsetzte, der durch anderweitige Messungen erschlossen war<sup>1</sup>.

Solange man darauf angewiesen ist, die Auswertung auf fremden Temperaturmessungen aufzubauen, führt das Verfahren nicht zu einer *unabhängigen* Temperaturmessung, ist also jedenfalls zu Messungen in Bereichen, in denen bisher Temperaturen nicht gemessen wurden, ungeeignet. Eine unabhängige Temperaturmessung können wir auf der oben skizzierten Grundlage nur dann aufbauen, wenn wir die Normtemperatur  $\tilde{T}(\tilde{r})$  unmittelbar aus dem Ansatz (3) entnehmen können.

<sup>1</sup> HÖRMANN, H.: Z. Physik **97**, 539 (1935).

Es soll nun in Analogie zu dem Gedankengang bei FOWLER und MILNE gezeigt werden, daß diese Möglichkeit gegeben ist, wenn nur die Temperaturen, die sich in der betreffenden Lichtquelle realisieren lassen, hoch genug sind. Dazu betrachten wir ganz allgemein den Temperaturgang des Emissionskoeffizienten bei konstantem Druck. Träger der zur Messung herangezogenen Linie sei das  $l$ -fach ionisierte Atom. Zahl dieser Atome je Volumeneinheit sei  $n_i$ , davon  $n_{i0}$  im Grundzustand und  $n_{i,l}$  im Anregungszustand der Linie, deren Übergangswahrscheinlichkeit mit  $A$  bezeichnet werde. Dann ist

$$\varepsilon = \frac{A}{4\pi} h \nu \frac{n_{i,l}}{n_{i0}} \cdot n_{i0}$$

Das Verhältnis  $n_{i,l}/n_{i0}$  nimmt mit wachsender Temperatur stets monoton zu und nähert sich bei beliebig hoher Temperatur einem konstanten Grenzwert. Das Verhalten von  $n_{i0}$  ist besonders einfach, wenn es sich um Emission einer Bogenlinie ( $l=0$ ) handelt. Dann nimmt  $n_{i0}$  mit wachsender Temperatur monoton ab und nähert sich bei beliebig hoher Temperatur dem Werte Null. Ursachen dieser Abnahme sind Dichteminderung, Verarmung der Grundzustände durch Anregung, Verarmung der Emissionsträger durch Ionisation und Verdrängung der Atome und Ionen durch freiwerdende Elektronen. Ist der Emissionsträger ein Ion, so wird  $n_{i0}$  mit wachsender Temperatur zunächst steigen und erst nach Durchlaufen eines Maximums monoton auf Null absinken, weil sich den gleichen Minderungsursachen zunächst der Zuwachs an neu geschaffenen Ionen überlagert. In jedem Fall führen diese Verhältnisse dazu, daß  $\varepsilon$  bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum durchläuft. Bei der gleichen Temperatur hat natürlich auch jede Funktion, die sich von  $\varepsilon$  um einen konstanten Faktor unterscheidet, ein Maximum. Die Temperatur, bei der das Maximum durchlaufen wird, ist also der Rechnung zugänglich. Wir setzen sie als Normtemperatur  $\tilde{T}$ , so daß nach der durch (3) festgelegten Normierung  $\varepsilon^*[T, P]$  im Maximum gleich 1 wird.

Das Maximum der Funktion  $\varepsilon[T, P]$  muß sich auch im radialen Verlauf des Emissionskoeffizienten  $\varepsilon(r)$  und dem gemessenen relativen Verlauf  $\varepsilon'(r)$  als Maximum abzeichnen. Ist  $\tilde{r}$  der Radius, bei dem dieses Maximum durchlaufen wird, so herrscht offenbar im Achsenabstand  $\tilde{r}$  die Temperatur  $\tilde{T}$ , ist also, wie oben gefordert, unmittelbar aus der gemessenen Funktion  $\varepsilon'(r)$  und der berechneten Funktion  $\varepsilon^*[T, P]$  einem bestimmten Radius eine Normtemperatur zugeordnet. Man erhält  $\varepsilon^*(r)$ , indem man den aus der Mitte-Rand Variation gewonnenen relativen Verlauf  $\varepsilon'(r)$  so normiert, daß er im Maximum gleich 1 wird, und hat dann nach einfacher graphischer Methode aus der Beziehung

$$\varepsilon^*(r) = \varepsilon^*[T, P]$$

den radialen Temperaturverlauf  $T(r)$  zu bestimmen.

Die Auswertung der Mitte-Rand-Variation der Strahldichte zur Temperaturmessung stellt also zwei Aufgaben: Es muß erstens durch Lösung der ABELSchen Integralgleichung die Funktion  $\epsilon^*(r)$  ermittelt werden. Es muß zweitens  $\epsilon^*[T, P]$  berechnet werden. Die erste Aufgabe ist rein formaler Natur. Ihre systematische Lösung wurde bereits von HÖRMANN ausführlich behandelt und kann hier übergangen werden. Im Anhang der folgenden Arbeit wird ein Lösungsverfahren mitgeteilt, das zwar etwas weniger systematisch vorgeht, sich aber besonders bewährt hat, wenn sehr viele Kurven auszuwerten sind. Die zweite Aufgabe, die Berechnung von  $\epsilon[T, P]$ , bedarf einer etwas ausführlicheren Behandlung. Ehe wir dazu übergehen, sei die Grundlegung der Methode durch einige allgemeine Bemerkungen erweitert.

Es hat zunächst den Anschein, als ob die Messung der radialen Temperaturverteilung nur dann möglich ist, wenn die Achsentemperatur den Wert  $\tilde{T}$  tatsächlich übersteigt. Es ist aber offensichtlich, daß damit der Anwendungsbereich viel zu eng umrissen wird. Wenn wir nämlich eine Normlichtquelle haben, in der für eine bestimmte Emissionslinie die kritische Temperatur überschritten wird, so können wir in allen Lichtquellen, in denen die gleiche Linie bei gleicher Funktion  $\epsilon[T, P]$  und gleichem Druck emittiert wird, Temperaturmessungen auch dann durchführen, wenn in ihnen  $\tilde{T}$  nicht erreicht wird. Wir haben nur dafür zu sorgen, daß die an den Lichtquellen gemessenen Strahldichten sich auf die an der Normlichtquelle gemessenen beziehen lassen. Denn die Lösung der Gl. (4a) liefert in jedem Fall unmittelbar die in (4b) definierte Funktion

$$\epsilon'(r) = \frac{\epsilon(r)}{I(0)}.$$

Zur Unterscheidung indizieren wir die Größen, die sich auf die Messung an der Normlichtquelle beziehen, mit  $n$ . Dann ist die gesuchte Funktion

$$\epsilon^*(r) = \frac{\epsilon(r)}{\epsilon_n(0)} \cdot \frac{\epsilon_n(0)}{\epsilon_n(\tilde{r})} = \frac{\epsilon'(r)}{\epsilon'_n(0)} \cdot \frac{I(0)}{I_n(0)} \cdot \epsilon_n^*(0),$$

mit der in Gl. (3) zur Temperaturzuordnung einzugehen ist.

Bei Begründung des Prinzips, das dieser Temperaturmessung zugrunde gelegt wird, bezogen wir uns zunächst auf die Messung an einer Linie. Doch ändert sich an dem Verfahren im Prinzip nichts, wenn der Messung die Mitte-Rand-Variation der Strahldichte in Spektralbereichen kontinuierlicher Emission zugrunde gelegt wird. Nur sind in diesem Fall Strahldichte und Emissionskoeffizient auf die Einheit der Frequenzskala zu beziehen. Außerdem muß sich auch hier selbstverständlich der Emissionskoeffizient im Kontinuum in seiner Abhängigkeit von  $T$  und  $P$  berechnen lassen. Dabei komplizieren sich die Verhältnisse

allerdings im allgemeinen dadurch, daß zur Emission mehrere Kontinua verschiedener Emissionsmechanismen beitragen. Bei Messung an einer einzelnen Linie geht nur der relative Verlauf der Funktion  $\epsilon[T, P]$ , nicht aber ihr Absolutwert ein. Das würde auch noch bei der Überlagerung mehrerer Kontinua gelten, wenn die relative Abhängigkeit von der Temperatur für die betreffenden Kontinua gleich ist. Im allgemeinen werden aber die verschiedenen Emissionsmechanismen Unterschiede in der relativen Temperaturabhängigkeit bedingen, durch die dann auch die Absolutwerte der verschiedenen Emissionsanteile, zumindest in ihrem Verhältnis zueinander in  $\epsilon^*[T, P]$  eingehen. Hier stellt also die Berechnung von  $\epsilon^*[T, P]$  an die theoretische Beherrschung der Emission etwas höhere Anforderungen.

Schon zu Beginn dieses Paragraphen wurde darauf hingewiesen, daß die Anwendbarkeit des Verfahrens an zwei allgemeine Voraussetzungen gebunden ist. Vorausgesetzt wird erstens ausreichende Annäherung an die Fiktion des lokalen Temperaturgleichgewichts und zweitens sehr kleine Selbstabsorption auf den zur Messung herangezogenen Emissionsfrequenzen. Es sei in zwei Bemerkungen auf die Möglichkeiten hingewiesen, die sich zur Kontrolle für die Erfüllung dieser Voraussetzungen bieten.

Verstöße gegen die erste Forderung würden sich im Resultat dadurch dokumentieren, daß Messungen an Linien mit sehr verschiedenen Anregungsspannungen oder Linien verschiedener Ionisierungsstufen und Messungen auf wesentlich verschiedenen Kontinuumsfrequenzen zu merklich voneinander abweichenden Temperaturverteilungen führen. Damit ist die Möglichkeit einer experimentellen Kontrolle für die Erfüllung der ersten Voraussetzung gegeben.

Auch die Erfüllung der zweiten Voraussetzung läßt sich nachprüfen. Möglichkeiten dazu seien hier nur angedeutet. Da die Absorption innerhalb einer Linie mit der Frequenz sehr stark variiert und in ihrer Auswirkung auf die Gesamtstrahlendichte nicht einfach zu übersehen ist, sei bei Messungen an Linien die Absorption im Linienzentrum zugrunde gelegt. Wir legen also der Kontrolle sowohl bei Messungen an Linien wie an kontinuierlicher Emission die Strahlendichte zugrunde, die auf die Einheit der Frequenzskala bezogen ist. Dann erfordert in jedem Fall die Kontrolle nur eine Abschätzung der optischen Schichtdicke auf dem Beobachtungsstrahl für die jeweilige Frequenz. Die Grundlagen für eine systematische Abschätzung der Schichtdicke ergeben sich aus einer von H. BARTELS<sup>1</sup> entwickelten Theorie der Emission aus inhomogener Schicht.

<sup>1</sup> BARTELS, H.: Z. Physik **125**, 597 (1949); **126**, 108 (1949).



Die Ansätze, aus denen sich diese Abschätzung ergibt, seien hier kurz angedeutet. Es sei

$$\frac{\epsilon_\nu}{\kappa} = J_\nu$$

die Ergiebigkeit ( $\kappa$  = Absorptionskoeffizient). Es sei ferner  $d\tau = \kappa dx$  das optisch gemessene Welement und  $\bar{J}^\tau$  der über dem optischen Maßstab genommene Mittelwert der Ergiebigkeit. Dann ist das Verhältnis

$$\frac{I_\nu}{\bar{J}^\tau} = Y(\tau_0, \rho)$$

eine Funktion der optischen Schichtdicke  $\tau_0$  und eines Parameters  $\rho$ , der zwischen 0 und 1 variieren kann und von der relativen Verteilung der Ergiebigkeit über dem optischen Maßstab abhängt. Die Funktion  $Y(\tau_0, \rho)$  wurde von BARTELS berechnet. Für kleine Schichtdicken ( $\tau_0 < 1$ ) ist in ausreichender Näherung

$$Y(\tau_0, \rho) = \tau_0 - \frac{\tau_0^2}{2} + \frac{\tau_0^3}{24} (3 + \rho) + \dots$$

ist also  $Y$  von  $\rho$  kaum abhängig. Es bedarf also zur Abschätzung der Schichtdicke einer Absolutmessung der Strahllichte und einer Abschätzung des Mittelwertes  $\bar{J}^\tau$ . In vielen Fällen ist die Erfüllung der zweiten Voraussetzung schon gesichert, wenn nur die Größenordnung der Schichtdicke festgelegt wird. Dazu genügt eine rohe Messung von  $I_\nu$  und eine Abschätzung von  $\bar{J}^\tau$  auf Grund von Temperaturangaben, wie sie sich aus den auftretenden Ionisationsstufen ergeben.

### § 3. Über die Berechnung von $\epsilon[T, P]$ .

Die Berechnung von  $\epsilon$  soll hier nur insofern behandelt werden, als sich Anlaß zu Feststellungen allgemeiner Natur gibt. Es genügt, wenn wir eine Säule zugrunde legen, die in einem einheitlichen Atomgas brennt. Die Erweiterung auf Gasgemische gibt nichts wesentlich Neues und läßt sich ohne Schwierigkeiten durchführen<sup>1</sup>. Aus gleichem Grunde beziehen wir uns bei der Formulierung der Rechengrundlagen zunächst nur auf Messung an einer Linie.

Es sei  $n_i$  ( $i = 0, 1, 2, \dots l \dots$ ) die auf die Volumeinheit bezogene Zahl,  $U_i$  die Ionisierungsspannung und  $u_i$  die Zustandssumme der  $i$ -fach ionisierten Atome,  $P$  der Gasdruck und  $P_e$  der Elektronendruck. Träger der Linienemission sei das  $l$ -fach ionisierte Atom, Anregungsspannung der Linie  $U_a$ , Gewicht des Ausgangsterms  $g_a$ . Die Ionisierungsstufen, die bei der Rechnung zu berücksichtigen sind, seien mit  $i = z$  nach oben begrenzt. Zur Berechnung von  $\epsilon$  stehen dann zur Verfügung:

a) Der Ansatz für  $\epsilon$ :

$$\epsilon = \frac{A}{4\pi} h\nu \frac{g_a}{u_l} \cdot n_l \cdot e^{-\frac{e U_a}{kT}}, \quad (5)$$

<sup>1</sup> Als Komponenten der Gemische kommen bei der Höhe der Temperaturen nur Atomgase in Betracht.

b)  $z$  SAHA-Gleichungen:

$$\frac{n_{i+1}}{n_i} P_e = \frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot 2 \cdot \frac{u_{i+1}}{u_i} (kT)^{\frac{5}{2}} \cdot e^{-\frac{eU_i}{kT}} = F_i(T), \quad (6)$$

$$i = 0, 1, 2 \dots l \dots (z-1).$$

c) die Gasgleichungen:

$$P = [n_0 + 2n_1 + 3n_2 + \dots + (z+1)n_z] kT, \quad (7a)$$

$$P_e = [n_1 + 2n_2 + \dots + zn_z] kT. \quad (7b)$$

Würde man den Ansatz für kontinuierliche Emission formulieren, so wäre die Gl. (5) durch einen Ansatz für  $\epsilon_v$  zu ersetzen, in dem außer bekannten Funktionen von  $T$  auch nur noch  $n_i$ -Größen auftreten. Die Aufgabe reduziert sich also in jedem Fall auf die Bestimmung der  $n_i$  aus den Gl. (6), (7a) und (7b). Aus (6) ergibt sich zunächst:

für  $i=0$

$$n_0 = \frac{P - P_e}{kT} \cdot \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^z \prod_{m=0}^{i-1} \frac{F_m}{P_e}}, \quad (8a)$$

für  $i=1, 2 \dots l \dots z$

$$n_i = \frac{P - P_e}{kT} \cdot \frac{\prod_{m=0}^{i-1} \frac{F_m}{P_e}}{1 + \sum_{i=1}^z \prod_{m=0}^{i-1} \frac{F_m}{P_e}}. \quad (8b)$$

Einsetzen in (7b) ergibt dann in bekannter Weise die Gleichung, aus der sich  $P_e$  als Funktion von  $P$  und  $T$  berechnen läßt:

$$P_e \left\{ 1 + \sum_{i=1}^z (i+1) \prod_{m=0}^{i-1} \frac{F_i}{P_e} \right\} = P \cdot \sum_{i=1}^z i \prod_{m=0}^{i-1} \frac{F_i}{P_e}. \quad (9)$$

Mit der Lösung  $P_e(T, P)$  der Gl. (9) erhält man aus (8) die Funktionen  $n_i(T, P)$ , die — eingesetzt in den Ansatz (5) für  $\epsilon$  bzw. den entsprechenden Ausdruck für  $\epsilon_v$  — die Funktionen  $\epsilon(T, P)$  bzw.  $\epsilon_v(T, P)$  ergeben. Aus ihnen bestimmen sich dann durch Division mit den Maximalwerten  $\epsilon/\hat{T}, P$  bzw.  $\epsilon_v/\hat{T}, P$  die Funktionen  $\epsilon^*/T, P$  bzw.  $\epsilon_v^*/T, P$ , die der Auswertung zugrunde gelegt werden.

Bei der Lösung der Gl. (9) ist man im allgemeinen auf graphische Methoden oder geeignete Iterationsverfahren angewiesen. Nur in den  $P \rightarrow T$  Bereichen, in denen nur zwei Ionisierungsstufen mit merklicher Konzentration auftreten, läßt sich (9) mit ausreichender Näherung auf

eine quadratische Gleichung reduzieren. Insbesondere wird, falls neben dem neutralen Atom nur das einfach geladene Ion zu berücksichtigen ist,

$$P_e = F_0 \left\{ \sqrt{1 + \frac{P}{F_0}} - 1 \right\}. \quad (10)$$

Einsetzen in (8a) bzw. (8b) ergibt für diesen Fall

$$n_0 = \frac{P}{kT} \left\{ 1 - 2 \frac{F_0}{P} \left[ \sqrt{1 + \frac{P}{F_0}} - 1 \right] \right\}, \quad (11a)$$

$$n_1 = \frac{P}{kT} \cdot \frac{F_0}{P} \left[ \sqrt{1 + \frac{P}{F_0}} - 1 \right]. \quad (11b)$$

Die Lage des Temperaturbereiches, in dem man nach diesem Verfahren an Linien bestimmter Atom- bzw. Ionenarten Temperaturmessungen durchführen kann, wird durch die Parameter bestimmt, die  $\tilde{T}$  festlegen. Wir fragen deshalb: Wie hängt  $\tilde{T}$  — und damit die Lage des jeweiligen Meßbereiches — von der Anregungsspannung der Linie, von den Gewichten, von der Ionisierungsspannung des Emissionsträgers und vom Druck ab? Einen völlig ausreichenden Einblick in die Verhältnisse gewinnen wir schon, wenn wir zur Vereinfachung der Rechnung annehmen, daß nicht mehr als zwei Ionisierungsstufen nebeneinander in merklicher Konzentration auftreten, und daß wir die Zustandssummen durch die Gewichte der jeweiligen Grundzustände ersetzen können<sup>1</sup>. Im Rahmen dieser Annahmen behandeln wir zwei Fälle: Im ersten Fall beziehen wir uns auf die Temperaturmessung an einer Bogenlinie, im zweiten Fall setzen wir das  $l$ -fach ionisierte Atom als Emissionsträger voraus.

Im ersten Fall ist nach (5)

$$\varepsilon = \frac{A}{4\pi} h \nu \frac{g_a}{g_0} \cdot n_0 \cdot e^{-\frac{eU_a}{kT}}.$$

Es ist zweckmäßig, für  $n_0$  mit

$$n_0 = \frac{1-c}{1+c} \cdot \frac{P}{kT} \quad (12)$$

die Ionenkonzentration  $c$ † einzuführen. Die SAHA-Gleichung schreibt sich dann

$$\frac{c^2}{1-c^2} \cdot P = F = \frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} 2 \frac{g_1}{g_0} \cdot (kT)^{\frac{5}{2}} e^{-\frac{eU_j}{kT}}. \quad (13)$$

<sup>1</sup> Berechnet man  $\varepsilon[T, P]$  für die Durchführung bestimmter quantitativer Messungen, so sind diese Vereinfachungen nicht ohne weiteres statthaft und müssen zumindest von Fall zu Fall begründet werden.

† Da wir es hier nur mit einer Ionenart zu tun haben, verzichten wir bei  $c$  und  $F$  auf den Index. Allgemein sei unter  $c_l = \frac{n_l}{\sum_{i=0}^z n_i}$  die Konzentration  $l$ -fach ionisierter Atome verstanden.

Differenzieren wir  $\varepsilon$  nach  $kT$ . Differentiationen nach  $kT$  sollen im weiteren durch einen Punkt gekennzeichnet werden — und setzen wir den Differentialquotienten gleich Null, so erhalten wir die Gleichung

$$\left[ \frac{1-c}{1+c} \right]^* - \frac{1}{kT} \frac{1-c}{1+c} + \frac{1-c}{1+c} \frac{eU_a}{(kT)^2} = 0, \quad (14)$$

aus der  $\tilde{T}$  bestimmt werden muß. Nun ist

$$\left[ \frac{1-c}{1+c} \right]^* = - \frac{2}{(1+c)^2} \cdot \dot{c}$$

und nach (13)

$$\dot{c} = \frac{(1-c^2)^2}{2c} \cdot \frac{\dot{F}}{P} = \frac{(1-c^2)^2}{2c} \frac{F}{P} \frac{1}{kT} \left[ \frac{eU_j}{kT} + \frac{5}{2} \right] - \frac{c}{2} (1-c^2) \frac{1}{kT} \left[ \frac{eU_j}{kT} + \frac{5}{2} \right], \quad (15a)$$

also

$$\left[ \frac{1-c}{1+c} \right]^* = - \frac{1-c}{1+c} \cdot c \left[ \frac{eU_j}{kT} + \frac{5}{2} \right]. \quad (15b)$$

Setzen wir die Ionenkonzentration  $c(\tilde{T}) = \tilde{c}$ , so folgt jetzt mit (15b) aus (14)

$$\tilde{c} = \frac{\frac{eU_a}{k\tilde{T}} - 1}{\frac{eU_j}{k\tilde{T}} + \frac{5}{2}} \quad (16)$$

und nach Kombination mit (13) als endgültige Gleichung für  $\tilde{T}$

$$\frac{1}{(2.7 \cdot 10^{-3})^2} \cdot \frac{1}{e^2} \cdot \frac{g_0}{2} \cdot \frac{g_1}{\varepsilon_1} \cdot \frac{P}{U_j^{\frac{3}{2}}} \left( \frac{eU_j}{k\tilde{T}} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{\frac{eU_j}{k\tilde{T}}} = \left[ \frac{\frac{eU_j}{k\tilde{T}} + \frac{5}{2}}{\frac{eU_a}{k\tilde{T}} - 1} \right]^2 - 1. \quad (17)$$

Die Lösung dieser transzendenten Gleichung und ihre Abhängigkeit von  $P$  und  $U_j$  wird am einfachsten an einer graphischen Darstellung erläutert. Wir setzen  $eU_j/k\tilde{T} = \xi$  und  $U_a/U_j = \alpha$ , wir versehen weiter den konstanten Faktor auf der linken Seite mit einem Maßfaktor, der uns gestattet,  $P$  in Atm. zu messen und setzen

$$\frac{g_0}{\varepsilon_1} \cdot \frac{P_{[\text{Atm.}]}}{U_j^{\frac{3}{2}} [\text{Volt}]} = K, \quad (18)$$

so daß der graphischen Darstellung die Gleichung

$$1,03 \cdot 10^{-4} K \cdot \xi^{\frac{3}{2}} e^{\xi} = \left[ \frac{\xi + \frac{5}{2}}{\alpha \xi - 1} \right]^2 - 1 \quad (19)$$



zugrunde gelegt wird. In Fig. 1 sind die Logarithmen der linken und der rechten Seite jeweils für verschiedene Werte der Parameter  $K$  und  $\alpha$  aufgetragen. Der einem bestimmten Parameterpaar  $\alpha, K$  zugeordnete Schnittpunkt gibt mit seiner Abszisse die Lösung  $\xi = eU_i/k\tilde{T}$ , die diesem Parameterpaar gehört. Der Variationsbereich von  $K$  ist mit

$$10^{-7} < K < 1$$

ausreichend umgrenzt, wenn man berücksichtigt, daß die Anwendung des Verfahrens bei wachsenden Drucken durch die steigende Absorption

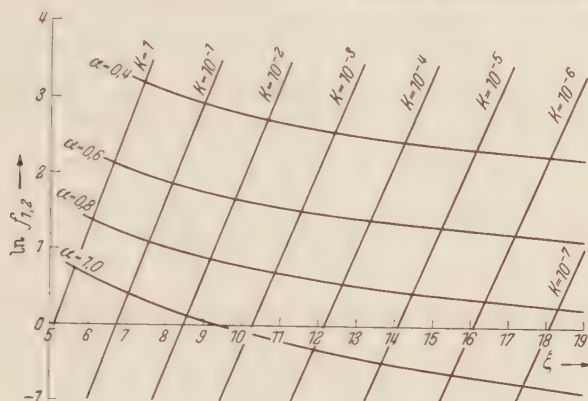


Fig. 1. Zur Lösung der transzendenten Gl. (17).  $f_1 = 1,03 \cdot 10^{-4} K \xi^{\frac{5}{2}} e^{\xi}$ ,  $f_2 = \left[ \frac{\xi + \frac{5}{2}}{\alpha \xi - 1} \right]^2 - 1$ .

begrenzt wird.  $\alpha$  kann, solange wir an einer Linie messen, den Wert 1 nicht erreichen, wird aber den Wert 0,4 auch sicher nicht unterschreiten. Aus dem Diagramm ergibt sich zunächst rein formal:  $\xi$  ändert sich bei festgehaltenem  $K$  mit  $\alpha$  und bei festgehaltenem  $\alpha$  mit  $K$  jeweils in entgegengesetzter Richtung, aber nicht in gleichem Maße. Insbesondere bewirkt eine Verschiebung von  $K$  um eine Größenordnung nur eine Variation in  $\xi$  von 20 bis 25 %. Mit (18) folgt daraus, daß bei festgehaltener Anregungsspannung Änderungen von Druck oder Ionisierungsspannung nur geringe Änderungen in  $\xi = eU_i/k\tilde{T}$  zur Folge haben. Das bedeutet einerseits ein sehr geringes Anwachsen der Temperatur  $\tilde{T}$  mit dem Druck bei fester Ionisierungsspannung, andererseits bei ungeändertem Druck eine Zunahme von  $\tilde{T}$  in nahezu gleichem Maße mit der Ionisierungsspannung infolge der näherungsweisen Konstanz von  $\xi$ . Aus dem Diagramm lassen sich auch Richtwerte für  $\tilde{T}$  entnehmen: Bei einer Ionisierungsspannung von 10 V, einem Druck von 1 Atm., bei  $g_0/g_1 = 1$  und  $\alpha = 0,8$  wird  $\xi = 10$ , also  $\tilde{T} \sim 12000^\circ \text{K}$ . Für die Linien der BALMER-Serie wird bei gleichem Druck im Mittel  $\tilde{T} \sim 16000^\circ \text{K}$ .

Ist, wie oben für den zweiten Fall angenommen wird, der Emissions-träger das  $l$ -fach ionisierte Atom, so gilt

$$\varepsilon = \frac{A}{4\pi} h \nu \frac{g_a}{g_l} \cdot n_l \cdot e^{-\frac{e U_a}{k T}}$$

mit

$$n_l = \frac{1 - c_{l+1}}{(l+1) + c_{l+1}} \cdot \frac{P}{k T} \quad (20)$$

und der SAHA-Gleichung

$$\frac{c_{l+1}}{1 - c_{l+1}} \cdot \frac{l + c_{l+1}}{(l+1) + c_{l+1}} \cdot P = F_l. \quad (21)$$

In ganz analoger Weise wie oben ergibt sich für  $\tilde{c}_{l+1}$ , die Konzentration des  $(l+1)$ -fach ionisierten Atoms bei der Temperatur  $\tilde{T}$ ,

$$\tilde{c}_{l+1} \cdot \frac{l+2}{l+1} \cdot \frac{l + \tilde{c}_{l+1}}{l+2\tilde{c}_{l+1}} = \frac{\frac{e U_a}{k \tilde{T}} - 1}{\frac{e U_j}{k \tilde{T}} + \frac{5}{2}}. \quad (22)$$

Durch Kombination mit (21) wird nun in Parallele zu (17)

$$\left. \begin{aligned} & \frac{1}{(2\pi m)^{\frac{3}{2}}} \cdot \frac{1}{h^3} \cdot e^{\frac{5}{2}} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{g_l}{g_{l+1}} \cdot \frac{P}{U_{jl}^{\frac{3}{2}}} \cdot \left[ \frac{e U_{jl}}{k \tilde{T}} \right]^{\frac{5}{2}} \cdot e^{-\frac{e U_{jl}}{k \tilde{T}}} \\ & = \left[ \frac{\frac{e U_{jl}}{k \tilde{T}} + \frac{5}{2}}{\frac{e U_a}{k \tilde{T}} - 1} \cdot \frac{l+2}{l+1} \cdot \frac{l + \tilde{c}_{l+1}}{l+2\tilde{c}_{l+1}} - 1 \right] \cdot \frac{(l+1) + \tilde{c}_{l+1}}{\tilde{c}_{l+1}} \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Obgleich hier im Gegensatz zu (17)  $\tilde{T}$  auch noch implizit — in  $\tilde{c}$  — auftritt, genügt die Formulierung (23), um zu zeigen, daß sich bei gleichem  $U_{jl}$  der Lösungsbereich für  $\xi$  nicht wesentlich gegen den Lösungsbereich im ersten Fall verschiebt. Die linke Seite von (23) entspricht der linken Seite von (17) vollkommen, so daß sich in der graphischen Darstellung an den ihr entsprechenden Kurven nichts ändert. Die rechte Seite hat sich etwas modifiziert: Statt des Quadrates

$$\left[ \frac{\frac{e U_j}{k \tilde{T}} + \frac{5}{2}}{\frac{e U_a}{k \tilde{T}} - 1} \right]^2$$

tritt der Bruch selbst auf. Außerdem ist er, wie zusätzlich auch die geschwungene Klammer auf der rechten Seite mit einem neu auftretenden

Faktor versehen. Die beiden Faktoren sind, zumal wenn es sich um höhere Ionisationsstufen handelt, ihrem Werte nach an enge Grenzen gebunden und nur wenig größer als 1. Sie ändern sich zudem mit  $\tilde{T}$  in gleichem Sinn wie der Quotient

$$\frac{e U_j}{k \tilde{T}} + \frac{5}{2} \cdot \frac{e U_a}{k \tilde{T}} = 1$$

Die rechte Seite der Gl. (23) wird also ebenso wie die rechte Seite von (17) mit wachsendem  $\xi$  monoton kleiner. Die einem bestimmten  $\alpha$ -Wert

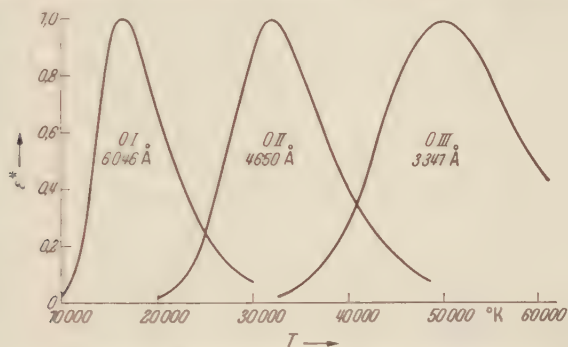


Fig. 2.  $\epsilon^*[T, P]$ -Funktionen für Sauerstoff-Bogen- und Funkenlinien ( $P=1$  Atm.).

zugeordneten Diagrammkurven verschieben sich, wie aus (23) zu ersehen, gegen die entsprechenden Kurven in (17) nach unten. Man übersieht aber gleich, daß dadurch der Lösungsbereich der  $\xi$  bei festgehaltenen  $K$ -Werten nur unbedeutend gegen kleinere  $\xi$ -Werte verschoben wird. Etwas stärker — aber in entgegengesetzter Richtung — wirkt sich die Senkung der  $K$ -Werte durch die höheren Ionisierungsspannungen aus. Im ganzen werden sich aber die  $\tilde{T}$ -Werte beim Übergang vom neutralen Atom zu den aufeinanderfolgenden Ionisierungsstufen wie die jeweiligen Ionisierungsspannungen verhalten.

Als Beispiel für  $\epsilon^*[T, P]$ -Funktionen seien Kurven gewählt, die zur Messung am GERDIEN-Bogen berechnet wurden. Der GERDIEN-Bogen brennt in einem Atomgasgemisch, an dem Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnis 2:1 beteiligt sind. Fig. 2 zeigt die  $\epsilon^*[T, P]$ -Funktionen für je eine Linie von O I, O II und O III. Daß sich die Kurven auf die Komponente eines Gemisches beziehen, ist hier belanglos. Sie zeigen, daß Messungen an Linien eines bestimmten Emissionsträgers nur in einem beschränkten Temperaturbereich möglich sind. Der Bereich wird beiderseits durch die Werte begrenzt, bis zu denen sich  $\epsilon^*(r)$  nach unten messen läßt. Doch schließen im allgemeinen die den einzelnen

Ionisierungsstufen zugeordneten Bereiche so dicht aneinander an, daß man die Messung ohne wesentliche Lücke an Linien der nächsthöheren Ionisierungsstufe fortsetzen kann. So überspannen die Kurven in Fig. 2 in ihrer Gesamtheit einen Bereich von 10000 bis 60000° K.

Es wurde bereits in der Einleitung darauf hingewiesen, daß sich das hier entwickelte Verfahren zur Temperaturmessung auf den gleichen Grundlagen aufbaut wie die Methoden, mit denen FOWLER und MILNE die Einordnung der Sternklassen in eine Temperaturskala untermauern. Die Darstellung der Berechnungsgrundlagen, die in diesem Paragraphen gegeben wurden, macht aber auch die Unterschiede sichtbar, die sich aus der wesentlich anderen Problemlage ergeben. Bei Messung des Temperaturverlaufs in einer Bogensaule ist der Gesamtdruck als konstanter Parameter gegeben, muß also der Elektronendruck als Funktion von Druck und Temperatur aus Gl. (9) berechnet werden. In der Reihe der Sternklassen liegen die Verhältnisse anders. An Stelle der Aussage über den Gesamtdruck tritt bei FOWLER und MILNE eine Aussage über den Elektronendruck, die aus den in der Sternatmosphäre gegebenen Bedingungen begründet wird. Es entfällt somit die Notwendigkeit der Lösung von Gl. (9).

Die Betrachtungen dieses Paragraphen bezogen sich zunächst auf die Temperaturmessung an Linien. Im Temperaturgang der kontinuierlichen Emission führt zunächst der Anteil, den die Endkontinua des neutralen Atoms stellen, zu einem ausgeprägten Maximum. Weitere Maxima können jeweils durch die Grenzkontinua neu auftretender Ionenarten bedingt werden. Sie werden sich aber, wenn sie überhaupt im Temperaturgang der unterlagerten Kontinua in Erscheinung treten, vielfach nur wenig von diesen abheben und deshalb für die Messung weniger geeignet sein. Auf das erste Maximum lassen sich die Aussagen dieses Paragraphen ohne weiteres übertragen.

#### *§ 4. Über die Fehlerquellen der Auswertung.*

Fehler ergeben sich im Auswerteverfahren, wenn die Parameter, die in die Auswertung eingehen, nicht mit ihren richtigen Werten eingesetzt werden. Die Lage der Maxima, die die Normtemperaturen  $\tilde{T}$  festlegt, und die Form der Kurven, die bei Messung anderer Temperaturen eingeht, sind durch Druck, Ionisierungsspannungen, Anregungsspannungen und Gewichte bestimmt. Anregungsspannungen und Gewichte werden soweit bekannt sein, daß sie zu Fehlern keinen Anlaß geben. Dagegen kann, wie zuerst ROMPE und SCHULZ festgestellt haben, die Ionisierungsspannung im Plasma eine Senkung erfahren, die sich in vielen Fällen nur ziemlich roh abschätzen läßt. Ebenso wird unter manchen experimentellen Bedingungen die Festlegung des Druckes mit Unsicherheiten behaftet sein. Wir haben also zu untersuchen, wie stark sich diese Unsicherheiten im Resultat auswirken können.

Für die Temperatur  $\tilde{T}$  ergeben sich die Fehler schon aus (17) bzw. (23) näherungsweise, wenn wir die geringe Variabilität der rechten Seite gegen die sehr viel



stärkere der linken Seite vernachlässigen. Es seien  $U_j$ ,  $\tilde{T}$  und  $P$  die richtigen Werte und  $\Delta\tilde{T}$  die durch die Fehler  $\Delta U_j$  bzw.  $\Delta P$  bedingte Abweichung von  $\tilde{T}$ . Dann wird sowohl bei Messungen an Bogen- wie an Funkenlinien

$$\frac{\Delta\tilde{T}}{\tilde{T}} = + \frac{\Delta U_j}{U_j} \frac{\xi}{\xi + \frac{5}{2}}, \quad (24a)$$

$$\frac{\Delta\tilde{T}}{\tilde{T}} = + \frac{\Delta P}{P} \frac{1}{\xi + \frac{5}{2}}. \quad (24b)$$

Wenn aber Ionisierungsspannung und Druck fehlerhaft sind, verschiebt sich nicht nur das Maximum, sondern die ganze Kurve  $\varepsilon^*[T, P]$ . Wollen wir den Fehler über die ganze Temperaturskala verfolgen, so müssen wir die Rechnung auf einer breiteren Basis aufbauen. Dabei läßt sich gleichzeitig die Näherungsformel (24) präzisieren. Die Fehler entstehen dadurch, daß einem für den Radius  $r$  gemessenen  $\varepsilon^*$ -Wert statt der richtigen Temperatur  $T$  infolge Deformation der Kurve eine Temperatur  $T + \Delta T$  zugeordnet wird. Der relative Fehler  $\Delta T/T$  entspricht also der Temperaturänderung, die man erhält, wenn man in  $\varepsilon^*[T, P, U_j]$  bei festgehaltenem Wert für  $\varepsilon^*$  einmal bei festgehaltenem Druck die Ionisierungsspannung  $U_j$  um  $\Delta U_j$ , zum anderen bei festgehaltener Ionisierungsspannung den Druck  $P$  um  $\Delta P$  variiert. Berechnet man in dieser Weise den Fehler bei Messung an einer Bogenlinie, so ergibt sich

$$\frac{\Delta T}{T} = + \frac{\Delta U_j}{U_j} \cdot \frac{\frac{e U_j}{k T}}{\frac{e U_j}{k T} + \frac{5}{2}} \cdot \frac{c - \frac{\tilde{c} T}{\tilde{T}}}{c - \frac{\frac{e U_a}{k T} - 1}{\frac{e U_j}{k T} + \frac{5}{2}}} = \frac{\Delta U_j}{U_j} \cdot \frac{\frac{e U_j}{k T}}{\frac{e U_j}{k T} + \frac{5}{2}} \cdot \varphi_{U_j}(T), \quad (25a)$$

$$\frac{\Delta T}{T} = + \frac{\Delta P}{P} \cdot \frac{1}{\frac{e U_j}{k T} + \frac{5}{2}} \cdot \frac{c - \tilde{c}}{c - \frac{\frac{e U_a}{k T} - 1}{\frac{e U_j}{k T} + \frac{5}{2}}} = \frac{\Delta P}{P} \cdot \frac{1}{\frac{e U_j}{k T} + \frac{5}{2}} \cdot \varphi_P(T). \quad (25b)$$

Die beiden Funktionen  $\varphi(T)$  lassen sich anschaulich deuten. Das sei für  $\varphi_{U_j}(T)$  gezeigt. Zu dem Zweck ist in Fig. 3

$$c, \quad \tilde{c} \frac{T}{\tilde{T}} \quad \text{und} \quad \frac{\frac{e U_a}{k T} - 1}{\frac{e U_j}{k T} + \frac{5}{2}}$$

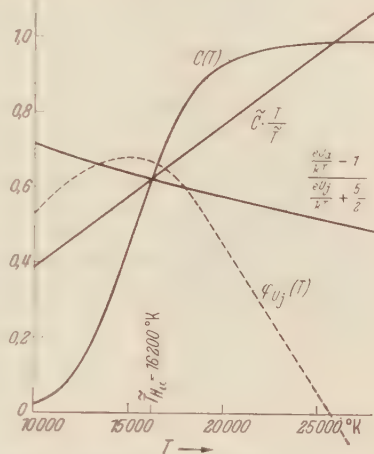


Fig. 3. Zur Deutung der Funktion  $\varphi_{U_j}(T)$ .

über  $T$  aufgetragen. Der Darstellung ist eine Messung an  $H_\alpha$  zugrunde gelegt. Aus den allgemeinen Eigenschaften der Kurven ergibt sich, daß sich  $\varphi_{U_j}(T)$  in der

Umgebung von  $\tilde{T}$  nur wenig ändert, stets positiv und kleiner als 1 ist. Für wesentlich tiefere Temperaturen wird  $q_{V_j}(T)$  kleiner. Das gleiche gilt für höhere Temperaturen. Hier kann  $q_{V_j}(T)$  sogar durch Null hindurchgehen. Dann werden aber auch die Konzentrationen des neutralen Atoms so klein, daß die Grenze des für die Messung in Frage kommenden Temperaturbereichs bereits nahe erreicht sein dürfte. Es scheint zunächst, daß die Deutung der Funktion  $q_{V_j}(T)$  bis zu dieser Temperaturgrenze nur für Wasserstoff sinnvoll ist, weil bei anderen Atomen das Auftreten zweifach geladener Ionen die Voraussetzung für die Rechnung aufhebt. Doch lassen sich die an der Darstellung in Fig. 3 gewonnenen Resultate auch für höhere Temperaturen auf andere Atome übertragen, weil  $c$  im Rahmen der Rechnung im wesentlichen nur als  $1-c$  das Verschwinden der neutralen Atome mißt,  $c$  also beim Auftreten der nächsthöheren Ionisierungsstufen als Konzentration aller Ionen die gleiche Rolle spielt. Ganz analoge Überlegungen lassen sich für  $q_{P_j}(T)$  durchführen. Wir dürfen also allgemein folgern, daß im ganzen für die Messung an Bogenlinien in Frage kommenden Temperaturbereich

$$\frac{\Delta T}{T} < \frac{\Delta U_j}{U_j} \cdot \frac{\frac{e U_j}{k T}}{\frac{e U_j}{k T} + \frac{5}{2}}, \quad (26a)$$

$$\frac{\Delta T}{T} < \frac{\Delta P}{P} \cdot \frac{1}{\frac{e U_j}{k T} + \frac{5}{2}}. \quad (26b)$$

gilt. In ganz analoger Weise lassen sich beide Aussagen auch für Messungen an Funkenlinien beweisen.

*Hannover*, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.  
Dezember 1950.

## Temperaturmessungen in der Säule eines Gerdien-Bogens\*.

Von

RUDOLF WILHELM LARENZ, Hannover.

Mit 11 Figuren im Text.

(Eingegangen am 27. Dezember 1950.)

Nach einem in der vorstehenden Arbeit entwickelten Verfahren wird die Temperaturverteilung in der Säule eines GERDIEN-Bogens zwischen 55 und 500 Amp gemessen. Es ergeben sich in der Achse der Säule Temperaturen bis zu  $34\,000^{\circ}\text{K}$ . Es wird gezeigt, daß sich die von RIEWE und ROMPE entwickelte Theorie der Wärmeleitfähigkeit ionisierter Gase im Temperaturabfall des Bogens sowohl in bezug auf die Größenordnung als auch auf den Temperaturgang des Wärmeleitvermögens bestätigt.

### § 1. Problemstellung.

GERDIEN und LOTZ haben einen Bogen entwickelt, dessen Stabilisierung dadurch erzwungen wird, daß die Säule ein wasserüberspültes Diaphragma durchsetzt<sup>1</sup>. Durch diese Stabilisierung lassen sich in der Säule extrem hohe Stromdichten erreichen. Fig. 1 zeigt einen Durchschnıtt durch die Düse und läßt erkennen, daß das Wasser aus dem Innern der Düse tangential in den Diaphragmakanal einströmt. Das abströmende Wasser deckt die Düsenoberfläche



Fig. 1. Die Düse des GERDIEN-Bogens.



Fig. 2. GERDIEN-Bogen. (Der Entladungskanal erscheint in Solarisation.)

sowohl im Diaphragma wie außen durch eine dünne Wasserhaut, die das Düsenmaterial vor dem unmittelbaren Angriff des heißen Bogenplasmas schützt. Der Bogen brennt in einem beiderseits aus der Düse mit großer Geschwindigkeit herausschießenden Gasstrahl, der aus einem völlig dissoziierten Knallgasgemisch besteht. Die beiden Strahlen bilden bis zu 40 cm lange Flammen. Fig. 2 zeigt ein Bild des Bogens.

\* Vorgetragen auf der Tagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in der Britischen Zone in Münster am 15. April 1950.

<sup>1</sup> GERDIEN, H., u. A. LOTZ: Wiss. Veröff. Siemens-Werk **2**, 489 (1922); **14**, 25 (1935). — Z. techn. Phys. **4**, 157 (1923); **5**, 515 (1924).

In der vorliegenden Arbeit soll die radiale Temperaturverteilung im GERDIEN-Bogen untersucht werden. Temperaturmessungen am GERDIEN-Bogen liegen bisher nicht vor. Doch zeigt schon das Spektrum, daß im Innern des Gasstrahls, zumindest in der Nähe der Düse, das O I-Spektrum mit steigender Belastung völlig verschwindet und schließlich neben dem intensiven O II Spektrum auch O III Linien deutlich sichtbar werden. Damit wären aber, wie schon eine Überschlagsrechnung zeigt, Temperaturen erreicht, die zwischen 30000 und 40000° K liegen.

Für die Messung kann die in der vorstehenden Arbeit<sup>1</sup> entwickelte Methode für optisch dünne Bogensäulen herangezogen werden, die darauf basiert, daß der Emissionskoeffizient bei genügend hohen Temperaturen einen Maximalwert durchläuft. Denn, wie bereits in der genannten Arbeit gesagt, erreicht die Wasserstoffemission unter den hier vorliegenden Verhältnissen bereits um 16000° K ihr Maximum, und mit etwa 30000° K durchläuft auch die O II-Emission ihren Höchstwert. Außerdem läßt sich durch Messungen schonstellen, daß die Absorption innerhalb des GERDIEN-Bogens in den Spektralbezirken, die für die Messung in Frage kommen, so gering ist, daß auch in dieser Hinsicht die Voraussetzung für die Anwendbarkeit des Verfahrens gegeben ist.

In § 2 werden die experimentellen Grundlagen der Messung behandelt, in § 3 die speziellen theoretischen Grundlagen für die Auswertung entwickelt. In § 4 sollen die Resultate zusammengestellt und, soweit das bei dem vorliegenden Material schon möglich ist, gedeutet werden.

## § 2. Die experimentellen Grundlagen für die Temperaturmessung.

Den Ausgangspunkt bei dem in I beschriebenen spektralphotometrischen Verfahren bildet die Messung der relativen Strahldichteverteilung senkrecht zur Säulenchse  $\frac{I(y)}{I(0)}$  †, die nach astrophysikalischem Sprachgebrauch als Mitte-Rand-Variation bezeichnet wird. Es sind nun die Spektralbezirke festzulegen, die für diese Messung in Frage kommen. In der BALMER-Serie heben sich nur  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$  und  $H_\gamma$  deutlich als Linien vom Kontinuum ab. Hinter  $H_\delta$  fließen die Linien in ein glattes Kontinuum zusammen, das sich stetig in das Seriengrenzkontinuum fortsetzt. Es ist nicht zweckmäßig, die Temperaturmessung auf den Linienstrahllichten von  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$  oder  $H_\gamma$  aufzubauen, weil man bei der starken Verbreiterung die Linienstrahllichten nicht durch die Schwärzung bei breitem Spalt erfassen kann. Außerdem ist zumindest für  $H_\alpha$  die Erfüllung der Transparenzbedingung nicht völlig sicherzustellen; ferner

<sup>1</sup> LARENZ, R. W.: Z. Physik **129**, 327 (1951) (weiterhin mit I zitiert).

† Hinsichtlich der Bezeichnungsfragen sei auf I verwiesen.



sind  $H_\beta$  und  $H_\gamma$  durch Sauerstofflinien gestört. Dagegen wird das BALMER-Grenzkontinuum in einem größeren Bereich um  $\lambda = 3500 \text{ \AA}$  herum nicht durch Linien überlagert. Außerdem zeigt sich in dem ebenfalls schon kontinuierlichen Intensitätsverlauf des BALMER-Spektrums zwischen  $H_\delta$  und  $H_\epsilon$  eine störungsfreie Lücke um  $\lambda = 4020 \text{ \AA}$  herum. Es wird deshalb die Mitte-Rand-Variation für die beiden angegebenen Wellenlängen zur Temperaturbestimmung herangezogen. Für die Emission auf diesen beiden Wellenlängen liegt das Maximum von  $\epsilon^*[T]$  bei  $\tilde{T} = 17000^\circ \text{ K}$ . Es wird sich aber ergeben, daß Messungen mit Hilfe dieser  $\epsilon^*[T]$ -Funktionen nur bis etwa  $26000^\circ \text{ K}$  durchzuführen sind. Traten bei sehr starken Belastungen des Bogens höhere Temperaturen auf, so wurden der Messung die O II-Linien des Multiplets  $3p^4D - 3s^4P$  bei  $4650 \text{ \AA}$  zugrunde gelegt<sup>1</sup>. Der kontinuierliche Untergrund war in diesem Bereich so schwach, daß er vernachlässigt werden konnte. Für diese Linien durchläuft  $\epsilon^*[T]$  das Maximum bei  $31900^\circ \text{ K}$  und läßt Messungen bis etwa  $40000^\circ \text{ K}$  zu. Außerdem wurden aus Gründen, die erst später besprochen werden können, Messungen im Kontinuum bei  $\lambda = 5600 \text{ \AA}$  gemacht.

Zur Aufnahme der Mitte-Rand-Variation wurde die Säule des horizontal brennenden GERDIEN-Bogens auf den Spalt des Spektralapparates so abgebildet, daß der zur Messung vorgesehene Säulenquerschnitt den Spalt deckte. Gemessen wurde stets über einen Querschnitt  $2 \text{ mm}$  außerhalb des Diaphragmas. Um chromatische Fehler auszuschalten, wurde die abbildende Quarzlinse jeweils so justiert, daß der Bogen für den  $\lambda$ -Bereich scharf auf den Spalt abgebildet wurde, in dem die Messung erfolgen sollte. Die Mitte-Rand-Variation ließ sich dann unter Berücksichtigung der linearen Verzerrung aus der Schwärzungsverteilung senkrecht zur  $\lambda$ -Achse ermitteln. Die Intensitätsmarken wurden mit einer Quecksilberhöchstdrucklampe (HBO 500) gedruckt (Abstufung in üblicher Weise durch sorgfältig überprüfte Blendenschwächung). Wenn bei kleinerer Belastung des Bogens die Temperatur  $\tilde{T}$  nicht erreicht werden konnte, wurde stets auf der gleichen Platte auch das Spektrum des hochbelasteten Bogens aufgenommen und nach I § 2 zur Auswertung herangezogen. Die Reproduzierbarkeit der kurzen Belichtungszeiten wurde durch einen elektrischen Verschluß gewährleistet. Derselbe bestand aus einer vor dem Spektrographen angebrachten Blende mit zum Spalt parallelen Rand, welche mit dem Anker eines Relais verbunden war. Letzteres wurde durch einmalige Stromimpulse einstellbarer Zeitdauer bestätigt, die in einer Thyatronschaltung erzeugt wurden.

<sup>1</sup>  $4D_{3/2} - 4P_{3/2}$ ,  $\lambda = 4649,1 \text{ \AA}$  und  $4D_{5/2} - 4P_{5/2}$ ,  $\lambda = 4650,9 \text{ \AA}$ . Der Spalt wurde so breit gewählt, daß die Schwärzung als Maß für die Linienstrahlendichte angesehen werden konnte.

Zum Betrieb des Bogens stand eine 500 V-Gleichspannungsleitung zur Verfügung, aus der sich kurzfristig bis zu 500 Amp entnehmen ließen. Gemessen wurde in einem Stromstärkebereich von 55 bis 500 Amp. Das Diaphragma hatte eine lichte Weite von 3,5 mm und eine Länge von 1 cm. Die Düse war aus keramischem Material hergestellt<sup>1</sup>. Die besondere Eignung keramischer Düsen beim Betrieb des wasserstabilisierten Bogens haben schon GERDIEN und LOTZ hervorgehoben.

Fig. 3 gibt einen Ausschnitt aus Spektren, die bei Stromstärken zwischen 250 und 500 Amp aufgenommen worden sind. Man erkennt in der Mitte deutlich das breite Intensitätsminimum in der Umgebung des durch die Bogenachse gehenden Beobachtungsstrahls, durch das sich die Wirkung der in I besprochenen Verarmungseffekte auf den Emissionskoeffizienten  $\varepsilon$  in der Mitte-Rand-Variation dokumentiert. Deutlich ist auch das Hervortreten der O II-Linien in dem Bereich um die Achse zu erkennen. Fig. 4 zeigt als Beispiel die

Fig. 3. Spektren im BALMER-Gebiet bei Stromstärken zwischen 250 und 500 Amp.

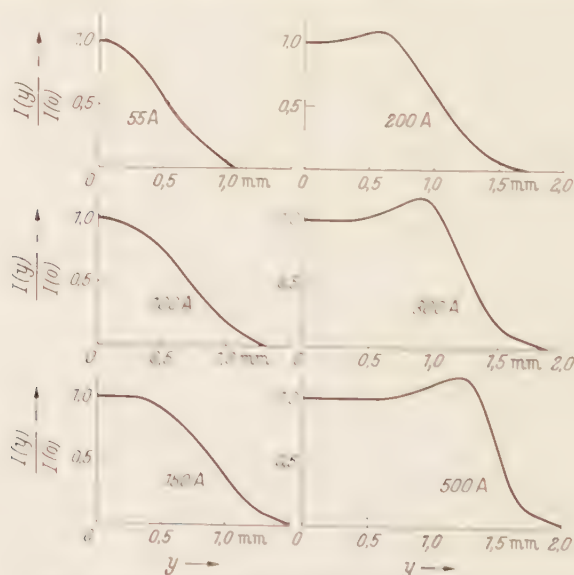


Fig. 4. Mitte-Rand-Variation im Kontinuum  $\lambda = 3500$  bis  $4000 \text{ \AA}$ .

Mitte-Rand-Variation im BALMER-Kontinuum für  $\lambda = 3500 \text{ \AA}$  für eine Reihe von Stromwerten zwischen 55 und 500 Amp. Fig. 5 gibt die

<sup>1</sup> Der Firma Stettner u. Co. sei für das große Entgegenkommen bei Anfertigung der Düsen gedankt.

Mitte-Rand-Variation für die O II-Linien  $\lambda = 4650 \text{ \AA}$  für einige höhere Stromstärken. Jede Kurve stellt einen Mittelwert aus je etwa 4 Messungen dar.

Um für die zur Messung herangezogenen Spektralbezirke die Transparenz der Bogensäule sicherzustellen, wurden die Strahldichten auf dem durch die Achse gehenden Beobachtungsstrahl durch Vergleich mit dem Kraterspektrum eines Reinstgraphitbogens gemessen und die optische Schichtdicke  $\tau_0$  aus dem von H. BARTELS berechneten Diagramm nach der schon in I behandelten Methode abgeschätzt. Es bedarf nur grober Schätzwerte der Achsentemperatur, die sich schon aus

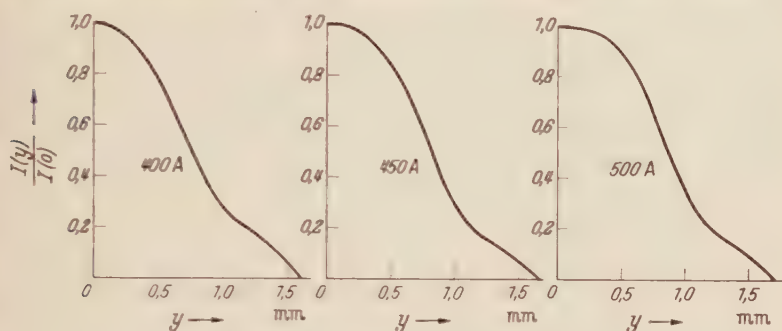


Fig. 5. Mitte-Rand-Variation der O II-Linien 4650 Å.

den auftretenden Sauerstoffionisationsstufen ergeben, um zu erkennen, daß die optische Schichtdicke unterhalb von  $\tau_0 = 10^{-2}$  bleibt, daß also eine nennenswerte Absorption nicht stattfindet.

### § 3. Die theoretischen Grundlagen für die Auswertung der gemessenen Mitte-Rand-Variation.

Da die allgemeinen Grundlagen des Auswerteverfahrens bereits in I eingehend behandelt wurden, können wir uns hier darauf beschränken, die allgemeinen Aussagen den speziellen Gegebenheiten des vorliegenden Objekts anzupassen. Der Bogen brennt in einem Atomgas, in dem Wasserstoff- und Sauerstoffatome im Verhältnis 2:1 beteiligt sind, brennt also entgegen der Annahme, die wir den Ansätzen in I zugrunde legten, in einem Gasgemisch. Um die jeweilige Anzahl neutraler bzw. ionisierter Atome zu berechnen, muß man also die Ansätze in I § 2 in der dort schon angedeuteten Form auf Gasgemische erweitern. Infolge einer zufälligen Wertekonstellation läßt sich diese Komplikation im vorliegenden Fall umgehen, solange die Konzentration der doppelt ionisierten Sauerstoffatome noch nicht merklich ins Gewicht fällt. Denn die Ionisierungsspannungen des neutralen Wasserstoff- und Sauerstoffatoms unterscheiden sich nur um 0,5% (H:  $U_j = 13,56 \text{ V}$ ; O:  $U_j = 13,62 \text{ V}$ ). Ebenso stehen die Gewichte der Grundzustände für Ion und

neutrales Atom bei beiden Atomarten in nahe dem gleichen Verhältnis ( $\text{H: } \frac{g_1}{g_0} = \frac{1}{2}; \text{O: } \frac{g_1}{g_0} = \frac{4}{9}$ ). Der Fehlerdiskussion in I § 4 ist leicht zu entnehmen<sup>1</sup>, daß kein merklicher Fehler entsteht, wenn wir die Ionenkonzentration unter Zugrundelegen der Wasserstoffwerte wie in einem einheitlichen Gas berechnen und nachträglich die Zahl der neutralen Atome und der Ionen im Verhältnis 2:1 unter Wasserstoff und Sauerstoff aufteilen. Da die Konzentration der zweifach ionisierten Sauerstoffatome unter den hier gegebenen Verhältnissen — Atmosphärendruck — erst bei etwa 25 000° K merklich wird, ist dies vereinfachte Verfahren bis zu dieser Grenze statthaft.

Es sind nun die Emissionskoeffizienten  $\epsilon_\lambda$  für die zur Messung herangezogenen Frequenzen kontinuierlicher Emission und  $\epsilon$  für die O-Linien bei  $\lambda = 4650 \text{ Å}$  als Funktion von Temperatur und Druck zu berechnen. Dabei sollen die Zahlen der neutralen Atome, bzw. der einzelnen Ionenarten jeweils bezogen auf die Volumeneinheit mit  $n_{\text{H}}$ ,  $n_{\text{O}}$  bzw.  $n_{\text{H}^+}$ ,  $n_{\text{O}^+}$  und  $n_{\text{O}^{++}}$  und der Elektronen mit  $n_e$  bezeichnet werden. Entsprechend sei bei der Bezeichnung der Zustandssummen  $u$  verfahren.

Wir berechnen zunächst  $\epsilon_\lambda$  für  $\lambda = 4020 \text{ Å}$ . In diesem Fall baut sich  $\epsilon_\nu$  aus drei Anteilen auf: Den ersten Anteil  $\epsilon_{rB}$  stellen die verschmierten Linien der BALMER-Serie; in dem zweiten Anteil  $\epsilon_k$  werden die Endkontinua des Wasserstoffatoms und die kontinuierlich-kontinuierliche Emission zusammengefaßt, soweit Wasserstoff an ihr beteiligt ist; der dritte Anteil  $\epsilon_{rO}$  umfaßt die Endkontinua und die k.k.-Emission des Sauerstoffs. Da  $\lambda = 4020 \text{ Å}$  zwischen den beiden BALMER-Linien  $H_\gamma$  und  $H_\delta$  liegt, berechnen wir  $\epsilon_{rB}$ , indem wir die Emission im Frequenzbereich  $\Delta\nu$  zwischen den beiden Linien einer Linienemission zuordnen, bei der Übergangswahrscheinlichkeit  $A$ , Gewicht  $g_u$  und Anregungsspannung  $U_u$  aus den  $H_\gamma$  und  $H_\delta$  zugeordneten Werten gemittelt werden, und diese „Linienemission“ durch Division mit  $\Delta\nu$  auf die Einheit der Frequenzskala beziehen.

Es wird dann

$$\epsilon_{rB} = \frac{A}{4\pi} \frac{1}{\Delta\nu} \cdot n_{\text{H}} \cdot \frac{g_u}{u_{\text{H}}} \cdot e^{-\frac{U_u}{kT}} \cdot h\nu. \quad (1a)$$

Die Summe über die Beiträge der Wasserstoffendkontinua und des Wasserstoffanteils der k.k.-Emission erhalten wir, indem wir die Summe der entsprechenden Absorptionskoeffizienten mit der Ergiebigkeit

$$J_r = \frac{2\pi^2 \nu^3}{c^2} e^{-\frac{U_u}{kT}}$$

<sup>1</sup> Für die Gewichte unter einfacher Modifikation dessen, was dort über den Einfluß des Druckes gesagt wird.



multiplizieren. Die Summe dieser Absorptionskoeffizienten ist schon von UNSÖLD<sup>1</sup> berechnet. Dabei sei nur der Anteil des Paschenkontinuums gesondert berücksichtigt und der Rest der Summe — wie bei UNSÖLD unter Einbeziehung der k.k.-Absorption — durch ein Integral ersetzt. Dann ergibt sich für den zweiten Anteil

$$\varepsilon_{vK} = \left\{ \frac{64\pi^4 m e^{10}}{3 \sqrt{3} c h^6 v^3} \cdot n_H \cdot \frac{2}{n_H} \times \right. \\ \left. \times e^{-\frac{eU_i}{kT}} \left( \frac{1}{3^3} e^{\frac{1}{3^3} \frac{eU_i}{kT}} + \frac{1}{2} \frac{kT}{eU_i} e^{\frac{1}{4^3} \frac{eU_i}{kT}} \right) \frac{2h v^3}{c^2} e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right\} \quad (1b)$$

Auch den dritten Anteil berechnen wir, indem wir den Absorptionskoeffizienten des Kontinuums mit der Ergiebigkeit multiplizieren. Bei nicht wasserstoffähnlichen Spektren läßt sich dieser Absorptionskoeffizient allerdings nur in roher Näherung fassen: Man setzt nach UNSÖLD<sup>2</sup> als „Absorptionskoeffizient je Ion und Elektron“ im Kontinuum eines teilweise ionisierten Atomgases

$$\kappa_K = \frac{16\pi^2 e^6 Z^2}{3 \sqrt{3} c h v^3} \cdot \frac{1}{(2\pi m)^{\frac{3}{2}}} \cdot \frac{1}{(kT)^{\frac{1}{2}}} \cdot e^{+\frac{h\nu}{kT}}.$$

Dabei sei für  $Z$  unter Verzicht auf effektive Ladungszahlen die Ladungszahl des Ions gesetzt. Bei der Berechnung des Beitrags, den der Sauerstoff zur kontinuierlichen Emission liefert, soll auch der Anteil berücksichtigt werden, den die zweifach geladenen Ionen zum Absorptionskoeffizienten beisteuern. Dieser Anteil wird zwar erst bei sehr hohen Temperaturen wirksam, gewinnt aber dadurch Bedeutung, daß er durch die Form, in der er sich auswirkt, den Temperaturbereich begrenzt, in dem die  $\varepsilon^*[T]$ -Funktionen für das Kontinuum zur Temperaturmessung herangezogen werden können. So wird denn endgültig

$$\varepsilon_{vO} = \left\{ \frac{16\pi^2 e^6}{3 \sqrt{3} c h (2\pi m)^{\frac{3}{2}} v^3} \cdot \frac{1}{(kT)^{\frac{1}{2}}} \cdot e^{+\frac{h\nu}{kT}} (n_{O^+} + 4n_{O^{++}}) \cdot n_e \cdot \frac{2h v^3}{c^2} e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right\} \quad (1c) \\ = \frac{32\pi^2 e^6}{3 \sqrt{3} c^3 (2\pi m)^{\frac{1}{2}}} \cdot (n_{O^+} + 4n_{O^{++}}) \cdot n_e \frac{1}{(kT)^{\frac{1}{2}}} \uparrow.$$

Der Sauerstoffanteil wird also, wie schon UNSÖLD bei dieser Form der Näherung festgestellt hat, unabhängig von der Frequenz.

<sup>1</sup> UNSÖLD, A.: Physik der Sternatmosphären, S. 118, Formel 34,9 bis 34,12. Berlin 1938.

<sup>2</sup> UNSÖLD, A.: Ann. Phys. **33**, 607 (1938).

† Der Ausdruck entspricht völlig einer von H. MAECKER [Z. Physik **114**, 500 (1939)] aus den UNSÖLDschen Ansätzen abgeleiteten Formel für den Absorptionskoeffizienten in einem teilweise einfach ionisierten Gas, wenn man dort statt des Elektronendrucks die auf die Volumeneinheit bezogene Zahl der Ionen und Elektronen einführt.

Es sind nun weiterhin  $n_{\text{H}}$ ,  $n_{\text{O}^+}$ ,  $n_{\text{O}^{++}}$  und  $n_e$  als Funktion von Temperatur und Druck zu berechnen. Wir führen diese Rechnung für zwei verschiedene Näherungen durch, indem wir einmal die Annahme machen, daß  $4n_{\text{O}^{++}}$  gegen  $n_{\text{H}^+} + n_{\text{O}^+}$  vernachlässigt werden darf, und indem wir zum anderen annehmen, daß  $n_{\text{H}} + n_{\text{O}}$  klein ist gegen  $n_{\text{H}^+} + n_{\text{O}^+} + n_{\text{O}^{++}}$ . Die Temperaturbereiche, in denen die beiden Näherungen eine ausreichende Darstellung gewährleisten, überlappen sich bei  $P = 1$  Atm. zwischen 20000 und 25000 K so weitgehend, daß sich weitere Rechnungen erübrigen.

Im Rahmen der ersten Näherung dürfen wir von der Vereinfachung Gebrauch machen, die sich, wie am Eingang dieses Paragraphen begründet wurde, aus den geringen Unterschieden von Ionisierungsspannung und Gewichtsverhältnis bei Wasserstoff und Sauerstoff ergibt. Damit ist die Rechnung sehr schnell erledigt. Es treten bei dieser Näherung in (1) nur  $n_{\text{H}}$  und  $n_{\text{O}^+} \cdot n_e$  auf.

Nach I (7) ist

$$n_{\text{H}} = \frac{2}{3} \frac{P - 2P_e}{kT}. \quad (2)$$

Außerdem wird

$$n_{\text{O}^+} \cdot n_e = \frac{1}{3} n_e^2 = \frac{1}{3} \left[ \frac{P_e}{kT} \right], \quad (3)$$

jeweils nach I (10) mit

$$P_e = F_0 \left\{ 1 + \frac{P}{F_0} - 1 \right\}, \quad (4a)$$

wo in

$$F_0 = \frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot 2 \frac{g_1}{g_0} (kT)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{\epsilon U_i}{kT}} \quad (4b)$$

für  $g_1$ ,  $g_0$  und  $U_i$  mit ausreichender Näherung die Wasserstoffwerte eingesetzt werden dürfen.

Im Bereich der zweiten Näherung treten außer  $n_e$  die Größen  $n_{\text{H}}$  und  $n_{\text{O}^+} + 4n_{\text{O}^{++}}$  auf. Wie bei der ersten Näherung drücken wir sie auch hier durch  $P$ ,  $P_e$  und  $T$  aus und leiten die Gleichung ab, aus der sich  $P_e$  als Funktion von  $P$  und  $T$  bestimmt. Zunächst ergibt sich aus der SAHA-Gleichung für Wasserstoff

$$\frac{n_{\text{H}^+}}{n_{\text{H}}} P_e = \frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot 2 \frac{1}{n_{\text{H}}} (kT)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\epsilon U_i}{kT}} = F_{\text{H}}(T) \quad (5)$$

ganz allgemein

$$n_{\text{H}} = (n_{\text{H}} + n_{\text{H}^+}) \cdot \frac{1}{1 + \frac{F_{\text{H}}}{P_e}} = \frac{2}{3} \cdot \frac{P - P_e}{kT} \cdot \frac{P_e}{P_e + F_{\text{H}}}. \quad (6)$$

† In diesem Näherungsbereich dürfen die Zustandssummen durch die Gewichte der Grundzustände ersetzt werden. Dagegen wurden im zweiten Näherungsbereich die untersten Glieder der Zustandssummen mitberücksichtigt.

Ist, wie hier gefordert wird,  $n_{\text{H}} = n_{\text{H}^+}$ , so wird also im Rahmen der zweiten Näherung

$$n_{\text{H}} = \frac{2}{3} \frac{P - P_e}{kT} \cdot \frac{P_e}{F_{\text{H}}(T)}. \quad (7)$$

Für die Berechnung von  $n_{\text{O}^+} + 4n_{\text{O}^{++}}$  schreiben wir zunächst

$$n_{\text{O}^+} + 4n_{\text{O}^{++}} = (n_{\text{O}^+} + n_{\text{O}^{++}}) \cdot \left( 4 - 3 \frac{n_{\text{O}^+}}{n_{\text{O}^+} + n_{\text{O}^{++}}} \right).$$

Im Rahmen unserer Näherung ist

$$\frac{P - P_e}{kT} = 3 (n_{\text{O}^+} + n_{\text{O}^{++}}), \quad (8)$$

wird also

$$n_{\text{O}^+} + 4n_{\text{O}^{++}} = \frac{1}{3} \frac{P - P_e}{kT} \left( 4 - 3 \frac{n_{\text{O}^+}}{n_{\text{O}^+} + n_{\text{O}^{++}}} \right).$$

Aus der SAHA-Gleichung für die doppelt geladenen Sauerstoffionen

$$\frac{n_{\text{O}^{++}}}{n_{\text{O}^+}} \cdot P_e = \frac{(2\pi m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot \frac{2u_{\text{O}^{++}}}{u_{\text{O}^+}} \cdot (kT)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{eU_{\text{O}^{++}}}{kT}} = F_{\text{O}^+}(T)$$

folgt

$$\frac{n_{\text{O}^+}}{n_{\text{O}^+} + n_{\text{O}^{++}}} = \frac{1}{1 + \frac{F_{\text{O}^+}}{P_e}}. \quad (9)$$

Damit ergibt sich

$$n_{\text{O}^+} + 4n_{\text{O}^{++}} = \frac{1}{3} \cdot \frac{P - P_e}{kT} \cdot \frac{1 + 4 \frac{F_{\text{O}^+}}{P_e}}{1 + \frac{F_{\text{O}^+}}{P_e}}. \quad (10)$$

Die Gleichung, aus der sich der Elektronendruck bestimmt, bekommt man, wenn man in

$$\frac{P_e}{kT} = n_{\text{H}^+} + n_{\text{O}^+} + 2n_{\text{O}^{++}} = (n_{\text{O}^+} + n_{\text{O}^{++}}) \left( 4 - \frac{n_{\text{O}^+}}{n_{\text{O}^+} + n_{\text{O}^{++}}} \right),$$

$(n_{\text{O}^+} + n_{\text{O}^{++}})$  aus (8) und  $\frac{n_{\text{O}^+}}{n_{\text{O}^+} + n_{\text{O}^{++}}}$  aus (9) substituiert. Es wird dann

$$P_e = \frac{P}{2} \cdot \frac{3 + 4 \frac{F_{\text{O}^+}}{P_e}}{5 + 2 \frac{F_{\text{O}^+}}{P_e}}. \quad (11)$$

Die Gl. (11) ist eine quadratische Gleichung, deren Lösung den Elektronendruck als Funktion von  $P$  und  $F_{\text{O}^+}$ , und damit der Temperatur darstellt. Man erkennt aus (11) schon unmittelbar ohne Rechnung,

daß  $P_e$  in dem ganzen Bereich, in dem unsere Näherung sinnvoll ist nur wenig von  $T$  abhängt. Denn es ist stets

$$\frac{P}{2} < P_e < \frac{P}{2} \cdot \frac{8}{7}. \quad (12)$$

Die Lösung der Gl. (11) wird in guter Näherung durch

$$P_e = \frac{P}{2} \cdot \frac{3 + 8 \frac{F_{O^*}}{P}}{3 + 7 \frac{F_{O^*}}{P}} \quad (13)$$

wiedergegeben. Eine nähere Untersuchung zeigt, daß der Fehler dieser Näherung auch im ungünstigsten Fall nur einige  $10^{-6}$  beträgt. Wir haben nun  $P_e$  in (7) und (10) einzusetzen. In (7) hat  $P = P_e = P_e$  für  $P_e = P/2$  ein Maximum, ist also in der Umgebung von  $P = P/2$  gegen Änderungen von  $P_e$  sehr unempfindlich. Wir dürfen hier mit ausreichender Genauigkeit

$$n_H = \frac{1}{6} \cdot \frac{P^2}{kT \bar{F}_H(T)} \quad (14)$$

setzen. In (10) wird mit (11)

$$P - P_e = 3P \cdot \frac{1 + \frac{F_{O^*}}{P_e}}{6 + 7 \frac{F_{O^*}}{P_e}}, \quad (15)$$

also

$$n_{O^*} + 4n_{O^{**}} = \frac{P}{kT} \cdot \frac{1 + \frac{F_{O^*}}{P_e}}{6 + 7 \frac{F_{O^*}}{P_e}}.$$

Einsetzen von (13) gibt schließlich

$$n_{O^*} + 4n_{O^{**}} = \frac{P}{kT} \cdot \frac{3 + 32 \frac{F_{O^*}}{P} + 56 \left( \frac{F_{O^*}}{P} \right)^2}{18 + 90 \frac{F_{O^*}}{P} + 98 \left( \frac{F_{O^*}}{P} \right)^2}. \quad (16)$$

Die endgültige Formel für  $\epsilon$  ergibt sich, wenn man im Bereich der ersten Näherung (2) und (3) mit (4), im Bereich der zweiten Näherung (13), (14) und (16) in die drei  $\epsilon$ -Anteile (11a), (11b) und (11c) einsetzt. Auf eine explizite Formulierung von  $\epsilon$  als Funktion der Temperatur und des Druckes verzichten wir. Die Berechnung gestaltet sich am einfachsten, wenn man die einzelnen Ausdrücke für sich numerisch berechnet. Aus dem Resultat dieser Rechnung ergibt sich dann durch passende Normierung die Funktion  $\epsilon_v^*[T, P]$  für  $\lambda = 4020 \text{ \AA}$ .



Die Berechnung von  $\varepsilon_\nu(T, P)$  für  $\lambda = 3500 \text{ \AA}$  und  $5600 \text{ \AA}$  bringt kleine Änderungen mit sich. Im ersten Fall ist der Beitrag der verschmierten BALMER-Linien zu ersetzen durch den Anteil des BALMER-Kontinuums

$$\frac{64\pi^4 m e^{10}}{3\sqrt{3} c h^6 \nu^3} \cdot g_2^*(\nu) \cdot n_H \cdot \frac{2}{n_H} \cdot e^{-\frac{e U_{jH}}{kT}} \cdot \frac{1}{8} \cdot e^{-\frac{1}{4} \frac{e U_{jH}}{kT}} \cdot \frac{2h \nu^3}{c^2} e^{-\frac{h\nu}{kT}}.$$

Der neuauftretende Faktor  $g^*$  ist der wellenmechanische Korrekturfaktor zur KRAMERSSchen Formel des Absorptionskoeffizienten nach A. W. MAUE<sup>1</sup>. Im zweiten Fall (5600 Å) fällt der BALMER-Anteil fort. Dafür muß in dem bisher nur eine Korrektur darstellenden Beitrag der höheren Wasserstoffkontinua neben dem Paschenkontinuum (mit  $g_3^*$ -Faktor) auch das BRACKETT-Kontinuum gesondert berechnet werden, während bezüglich der weiteren H-Kontinua die Summation wieder durch ein Integral ersetzt werden kann.

Für die Emission der O II-Linien ist die Berechnung von  $\varepsilon[T, P]$  wesentlich einfacher. Fassen wir alle Faktoren, die bei der Bildung von  $\varepsilon^*$  fortfallen, in eine Konstante  $C$  zusammen, so ist

$$\varepsilon = C \cdot n_{O^+} \cdot \frac{1}{n_{O^+}} \cdot e^{-\frac{e U_a}{kT}}. \quad (17)$$

Aus (9), (8) und (15) ergibt sich

$$n_{O^+} = \frac{P}{kT} \cdot \frac{1}{6 + 7 \frac{F_{O^+}}{P_e}}.$$

Führen wir hier  $P_e$  nach (13) ein, so wird endgültig

$$n_{O^+} = \frac{P}{kT} \cdot \frac{1 + 8 \frac{F_{O^+}}{P}}{18 + 60 \frac{F_{O^+}}{P} + 98 \left( \frac{F_{O^+}}{P} \right)^2}, \quad (18)$$

aus (17) und (18) ergibt sich  $\varepsilon(T, P)$ <sup>2</sup>. Bei der Bildung von  $\varepsilon^*$  fällt dann  $C$  heraus. Der Verlauf von  $\varepsilon^*[T, P]$  für die O II-Linien 4650 Å ist bereits in I gezeigt worden zusammen mit dem Temperaturgang von  $\varepsilon^*[T, P]$  für die Sauerstofflinien O I - 6046 Å, O III - 3341 Å.

Fig. 6 gibt die Kurve  $\varepsilon^*[T, P]$  für den kontinuierlichen Emissionskoeffizienten bei  $\lambda = 3500 \text{ \AA}$ . Durch diese Kurve mit dem Maximum

<sup>1</sup> MAUE, A. W.: Ann. Phys. **13**, 161 (1932).

$$3500 \text{ \AA}: g_2^* = 0,89; \quad 5600 \text{ \AA}: g_3^* = 0,95.$$

Für die höheren Wasserstoffkontinua ist im betrachteten Spektralgebiet  $g_i^* \sim 1$ .

<sup>2</sup> In größerem Abstand vom Maximum muß bei Berechnung von  $n_{O^+}$  auch die vorhergehende bzw. übernächste Ionisationsstufe berücksichtigt werden.

bei  $\tilde{T} = 17000^\circ \text{K}$  sollen den gemessenen  $\varepsilon(r)$ -Werten Temperaturen zugeordnet werden. Dabei begrenzt der eigentümliche Verlauf des Kurvenabfalls den Bereich von  $\varepsilon^*[T, P]$ , in dem Temperaturen an dieser Kurve gemessen werden können, nach oben mit  $T = 26000^\circ \text{K}$ . Zu dieser Begrenzung zwingen zwei Gründe: Es ist zunächst ohne weiteres evident, daß sich Fehler in den gemessenen  $\varepsilon^*(r)$ -Werten bei der Temperaturzuordnung um so stärker auswirken, je flacher  $\varepsilon^*[T]$  verläuft. Für  $T > 26000^\circ$  ist eine sichere Zuordnung von Temperaturen zu  $\varepsilon^*(r)$ -Werten schon aus diesem Grunde nicht gewährleistet. Diese Unsicherheit wird aber noch aus einem anderen Grunde erhöht. Um

das zu zeigen, ist in Fig. 6  $\varepsilon^*[T, P]$  in den Wasserstoffanteil

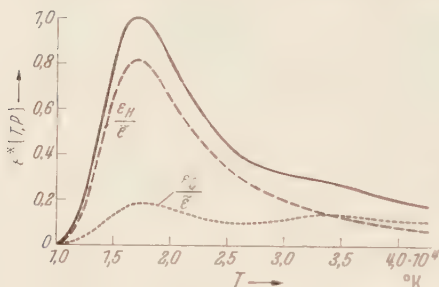


Fig. 6.  $\varepsilon^*[T, P]$  für das Kontinuum bei  $\lambda = 3500 \text{ \AA}$  mit Aufteilung in Wasserstoff- und Sauerstoffanteil.

$$\frac{\varepsilon_H}{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_B}{\varepsilon} + \frac{\varepsilon_K}{\varepsilon}$$

und den Sauerstoffanteil  $\varepsilon_O/\varepsilon$  zerlegt. Man erkennt, daß beide Anteile bis wesentlich über das Maximum hinaus in nahezu konstantem Verhältnis zueinander stehen, daß dann aber der Sauerstoffanteil in dem Temperaturbereich, in welchem Sauerstoff schon zum erheblichen

Teil zweifach ionisiert ist, im Gegensatz zum monotonen Abfall der Wasserstoffkurve ein zweites Maximum durchläuft. Eben dieses Maximum ist es, das sich bei Überlagerung im Abfall der Kurve als Stufe mit nahezu horizontaler Tangente abzeichnet. Diese Verhältnisse gewinnen deshalb Bedeutung, weil bei Berechnung des Sauerstoffanteils eine grobe Näherung benutzt wurde, durch die der relative Temperaturgang der Emission sicher wesentlich besser wiedergegeben wird, als der Absolutwert. Solange der relative Temperaturgang bei beiden Anteilen nahezu der gleiche ist, wie im unteren Temperaturbereich der  $\varepsilon^*$ -Kurve, spielt ein Fehler im Absolutwert der einzelnen Anteile keine Rolle. Wenn aber, wie im oberen Temperaturabschnitt, der relative Temperaturgang bei den beiden Teilkurven sehr verschieden wird, gehen die Absolutwerte der beiden Anteile in ihrem Verhältnis zueinander wesentlich in den Kurvenverlauf ein, fällt also die Unsicherheit der für die kontinuierliche Sauerstoffemission benutzten Näherung voll ins Gewicht. Der flache Verlauf erhöht die Auswirkung der Unsicherheit auf die Zuordnung zwischen  $\varepsilon^*(r)$  und  $T$  ganz erheblich. Also auch aus diesem Grunde kann die Kurve zu Temperaturmessungen nur in dem Bereich herangezogen werden, in dem die zweifache Ionisation von Sauerstoff noch keine Rolle spielt, d. h. nur etwa bis  $26000^\circ \text{K}$ .

Die  $\epsilon^*[T, P]$ -Kurve für  $\lambda = 4020 \text{ \AA}$  unterscheidet sich von der Kurve in Fig. 6 nur so wenig, daß wir auf ihre Reproduktion verzichten können. Merkwürdig anders aber liegen die Verhältnisse bei  $\epsilon^*[T, P]$  für  $\lambda = 5600 \text{ \AA}$ . Auch Fig. 7 gibt wie Fig. 6 getrennt die Anteile der beiden Gaskomponenten. Hier entfällt aber der Beitrag des BALMER-Kontinuums; deshalb verschiebt sich, wie auch ein Vergleich von Fig. 7 mit Fig. 6 sofort deutlich macht, die Verteilung der Emission zugunsten von Sauerstoff. Das äußert sich in der Gesamtkurve insbesondere darin, daß die „Treppenstufe“ im Kurvenabfall noch ausgeprägter wird und noch höheren  $\epsilon^*$ -Werten zugeordnet ist. Wenn unsere theoretischen Rechengrundlagen ein hinreichend richtiges Bild geben, müssen sich diese durch das Auftreten der  $O^{++}$ -Ionen bedingten Charakteristika auch im Verlauf der gemessenen  $\epsilon^*(r)$ -Kurven abzeichnen. Die Verschiebung der Verhältnisse, wie sie sich in der Rechnung beim Übergang vom Gebiet um die BALMER-Seriengrenze nach  $\lambda = 5600 \text{ \AA}$  ergab, läßt sich an der Erfahrung prüfen und gibt die Möglichkeit, die Berechtigung der für die Sauerstoffemission benutzten Näherung durch eine Absolutmessung der Strahldichte wenigstens grob zu überprüfen, denn nach der Rechnung hat man bei  $\lambda = 5600 \text{ \AA}$  einen auf die Sauerstoffemission entfallenden Strahldichteanteil von etwa 40% zu erwarten.

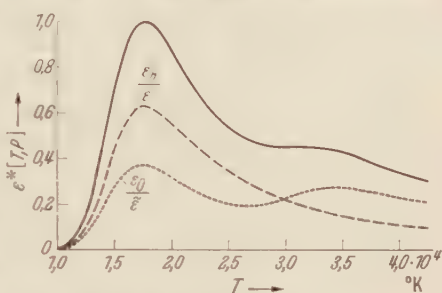


Fig. 7.  $\epsilon^*[T, P]$  für das Kontinuum bei  $\lambda = 5600 \text{ \AA}$  mit Aufteilung in Wasserstoff- und Sauerstoffanteil.

#### § 4. Die Ergebnisse der Messung und deren Diskussion.

Den nach den Rechnungen des vorhergehenden Paragraphen vorliegenden  $\epsilon^*[T, P]$ -Kurven seien nun die radialen Verteilungen des Emissionskoeffizienten  $\epsilon^*(r)$  gegenübergestellt, wie sie sich durch Auswertung der Integralgleichung [I, (4a)] aus der gemessenen Mitte-Rand-Variation ergeben<sup>1</sup>. Fig. 8 zeigt  $\epsilon^*(r)$  für das BALMER-Kontinuum bei Stromstärken zwischen 55 und 500 Amp. Fig. 9 gibt die  $\epsilon^*(r)$ -Kurven für die O II-Linien  $\lambda = 4650 \text{ \AA}$  zwischen 400 und 500 Amp. Die Kurven zeigen zunächst, daß in beiden Fällen, wie erwartet, die den jeweiligen Maxima zugeordneten Temperaturen  $\tilde{T}$  überschritten werden. Es fällt weiter auf, daß die  $\epsilon^*(r)$ -Werte für Wasserstoff in der Umgebung der Achse für Stromstärken größer als 250 Amp in einem mit der Stromstärke wachsenden Bereich praktisch konstant und unabhängig von der

<sup>1</sup> Über die formale Lösung der Integralgleichung siehe Anhang zu dieser Arbeit.

Stromstärke werden. Daß aus diesem Verhalten nicht geschlossen werden darf, daß die Temperatur im Achsenbereich der Säule konstant wird und nicht mehr von der Stromstärke abhängt, ergibt sich sofort

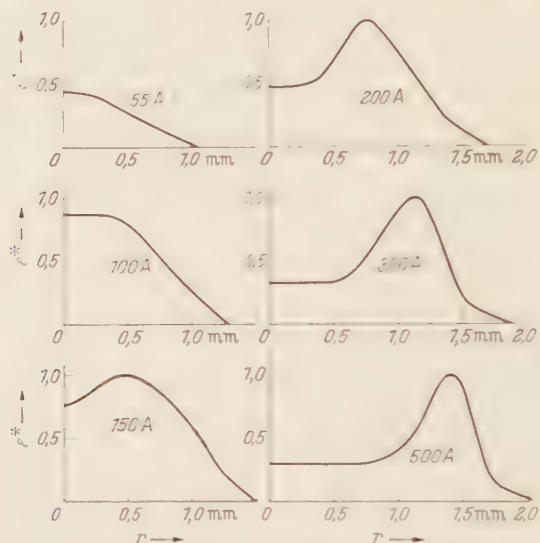


Fig. 8.  $\epsilon^*(r)$ -Kurven für das Kontinuum  $\lambda=3500$  bis  $4000 \text{ \AA}$ .

aus dem Vergleich mit den  $\epsilon^*(r)$ -Kurven für die O II-Linien, die im gleichen Bereich eindeutig ein Ansteigen der Temperatur anzeigen. Das Verhalten der an Wasserstoff gemessenen Kurven entspricht vielmehr

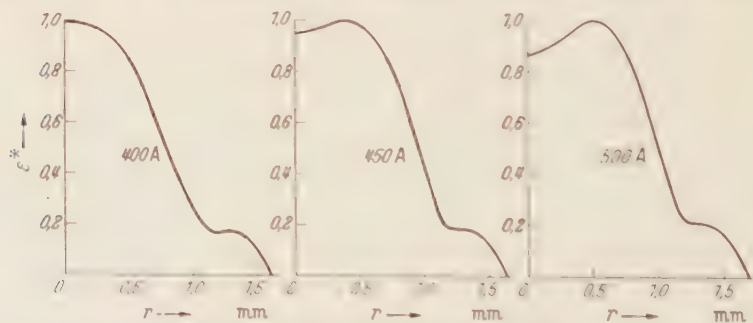


Fig. 9.  $\epsilon^*(r)$ -Kurven für die O II-Linien  $4650 \text{ \AA}$ .

durchaus dem Bild, das die errechneten  $\epsilon^*, T, P$ -Kurven erwarten lassen: In der Konstanz der  $\epsilon^*(r)$ -Werte zeichnet sich die Treppenstufe ab, die in den  $\epsilon^*, T, P$ -Kurven durch das Auftreten der O II-Ionen bedingt ist. Diese Deutung findet eine Bestätigung in der Größe des konstanten  $\epsilon^*(r)$ -Wertes, wie ihm die Messung ergab. Sie stimmt mit



0,3 gut mit dem Wert überein, um den herum die  $\epsilon^*$ -Werte auf der „Stufe“ der berechneten  $\epsilon^*[T, P]$ -Kurven liegen. Zur weiteren Sicherung dieser Deutung dienten die schon oben erwähnten Messungen im Kontinuum bei  $\lambda = 5600 \text{ \AA}$ , wo sich die Verhältnisse durch stärkere Beteiligung der Sauerstoffemission merklich verschieben. Auch hier zeigte sich die Konstanz der  $\epsilon^*(r)$ -Werte; auch hier fand sich ausreichende Übereinstimmung zwischen dem gemessenen konstanten Wert  $\epsilon^*(0) = 0,4$  und dem für die „Stufe“ berechneten Wert  $\epsilon^*[T, P] = 0,45$ . Diese Argumentation zur Deutung der Konstanz setzt aber immer noch voraus, daß die „Stufe“ in der berechneten  $\epsilon^*[T, P]$ -Kurve reell ist, daß also der Sauerstoffanteil durch die UNSÖLDsche Näherung richtig erfaßt wird. Um dies zu prüfen, wurde die Strahldichte  $I_\nu$  bei  $\lambda = 5600 \text{ \AA}$  für mehrere Stromstärken absolut gemessen und andererseits aus der gemessenen Temperaturverteilung berechnet. Die Differenzen zwischen den Meßergebnissen und der Rechnung zeigten keine systematische Abweichung und entsprachen den Fehlern, die bei Absolutmessungen zu erwarten waren. Das Resultat zeigt, daß der Sauerstoffanteil des Kontinuums mit der UNSÖLDschen Näherung im wesentlichen richtig erfaßt wird, daß wir also die Konstanz der achsennahen  $\epsilon^*(r)$ -Werte bei den Messungen am Kontinuum aus der „Stufe“ im Verlauf der  $\epsilon^*[T, P]$ -Kurven deuten können. Damit fällt bei den Messungen im Kontinuum der Achsenbereich, in dem  $\epsilon^*(r)$  konstant wird, aus Gründen, die bereits in § 3 auseinandergesetzt wurden, für die Messungen aus. In diesem Bereich müssen die Messungen an den O II-Linien  $\lambda = 4650 \text{ \AA}$  fortgesetzt werden. Den Linien ist das Kontinuum unterlagert. In der Umgebung von  $r = 0$  hat das Kontinuum auf den relativen Verlauf von  $\epsilon^*(r)$  keinen merklichen Einfluß. Während aber der Emissionskoeffizient der O II-Linien mit wachsendem  $r$  kleiner wird, steigt  $\epsilon$  für das Kontinuum bis zu einem Maximum. Dadurch wird die Störung mit wachsendem  $r$  schließlich so groß, daß sich das Maximum auch in der Mitte-Rand-Variation und im Verlauf der  $\epsilon^*(r)$ -Kurve für die O II-Linien abzeichnet. Die Störung durch das unterlagerte Kontinuum begrenzt deshalb die Messung an den O II-Kurven nach unten hin etwa bei  $\epsilon^*(r) = 0,4$ .

Wie aus den  $\epsilon^*(r)$ -Kurven der radiale Temperaturverlauf zu gewinnen ist, bedarf nun keiner näheren Erläuterung mehr. Es ist einfach durch Ordinatenvergleich in den  $\epsilon^*(r)$ - und  $\epsilon^*[T, P]$ -Kurven jeweils radialer Abstand und Temperatur einander zuzuordnen. Fig. 10 zeigt den nach diesem Verfahren gewonnenen radialen Temperaturverlauf im GERDIEN-Bogen für Stromstärken zwischen 55 und 500 Amp. Die in der Figur markierten Punkte entsprechen den beiden Normtemperaturen,  $\tilde{T} = 17000^\circ \text{ K}$  für die Messungen im Wasserstoffkontinuum und  $\tilde{T} = 31900^\circ \text{ K}$  für die Messungen an den O II-Linien. Die am

Wasserstoff gemessenen Kurven brechen aus den mehrfach diskutierten Gründen bei 26000° K ab. Fig. 11 gibt die Temperatur in der Säulenachse in Abhängigkeit von der Stromstärke wieder.

Soweit die allgemeinen Voraussetzungen für die Meßmethode gegeben sind, ist die Genauigkeit der Messung im wesentlichen aus der Streuung der Mitte-Rand-Variation zu beurteilen, die sich aus Aufnahmen bei gleicher Stromstärke ergab. Fehler, die bei der Auswertung entstehen



Fig. 10. Radiale Temperaturverteilung im GERDIEN-Bogen.

oder sich aus einer Erniedrigung der Ionisierungsspannung ergeben könnten, spielen demgegenüber keine merkliche Rolle. Unter diesem Gesichtspunkt ergibt sich für die Temperatur zwischen 12000 und 34000 K ziemlich gleichmäßig ein möglicher Fehler von etwa 5 %.

Da schon in § 2 nachgewiesen wurde, daß die Absorption in den zur Messung herangezogenen Spektralbezirken vernachlässigt werden kann, bedarf es nur noch in bezug auf die Erfüllung der zweiten Forderung der Diskussion, ob örtliches Temperaturgleichgewicht in ausreichender Näherung vorliegt. Um eine brauchbare Diskussionsgrundlage zu schaffen, halten wir zunächst an der Fiktion eines örtlichen Temperaturgleichgewichts fest. Es ist dann bei gegebenem Druck die örtliche Verteilung der einzelnen Energieträger — z.B. bestimmter Ionen oder bestimmter angeregter Zustände — durch den Temperaturabfall festgelegt.

Sie variiert für jeden Energieträger um so stärker, je größer der Temperaturgradient ist, und kann für Energieträger verschiedener Art sehr verschieden sein. Eine solche Verteilung ist eine Fiktion, die in Strenge nie realisiert wird. Wir bekommen aber ein übersichtliches Bild der sich tatsächlich einstellenden Verteilung, wenn wir sie durch ihre Abweichungen von einem strengen örtlichen Temperaturgleichgewicht beschreiben. Dabei dürfen wir uns im Rahmen dieser Untersuchung auf qualitative Betrachtungen beschränken. Merkbliche Abweichungen gegen ein örtliches Temperaturgleichgewicht können in einem stationären Bogen bei Atmosphärendruck nur dadurch entstehen, daß bestimmte Energieträger im Bogen diffundieren und dadurch die örtliche

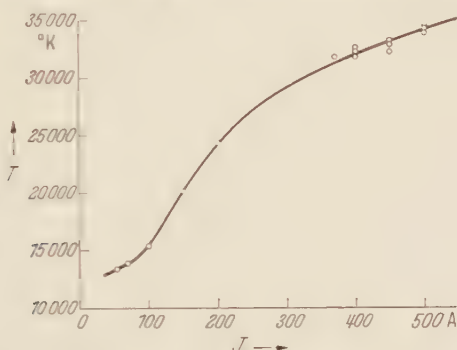


Fig. 11. Achsentemperatur in Abhängigkeit von der Stromstärke.

Verteilung der Energieträger so verschieben, daß sie nicht mehr für alle Energieträger durch eine einheitliche Temperatur dargestellt werden kann. Diese Diffusion wird um so mehr Einfluß gewinnen, je größer im Bogen das Konzentrationsgefälle der einzelnen Energieträger ist. Es ist also zu diskutieren, wie sich diese Abweichungen gegen ein örtliches Temperaturgleichgewicht in den Messungen auswirken. Aus den  $\epsilon^*$   $T, P$  - Kurven und einer fiktiven Temperaturverteilung  $T(r)$  lassen sich für die Emissionsträger, an deren Emission die Temperatur gemessen wird, die  $\epsilon^*(r)$ -Kurven konstruieren, die diesem Temperaturabfall entsprechen würden. Sie geben im wesentlichen die relative örtliche Verteilung der emittierenden Träger und zeigen natürlich den gleichen Typus wie die gemessenen  $\epsilon^*(r)$ -Kurven. Wir wollen annehmen, daß die Achsentemperatur der Säule so groß sei, daß sich das Maximum der  $\epsilon^*(r)$ -Kurven schon merklich von der Achse abgesetzt hat. Die Störung durch die Diffusion läßt sich dann in ihren qualitativen Auswirkungen leicht beschreiben: Die Lage des Maximums wird nicht merklich verschoben, wohl aber wird der Abfall zu beiden Seiten flacher. Normieren wir wieder so, daß das Maximum = 1 wird, so liegt die durch Diffusion verzerrte Kurve über der Ausgangskurve. Aus dem Vergleich zwischen

den beiden  $\varepsilon^*(r)$ -Kurven und der  $\varepsilon^*[T, P]$ -Kurve erkennt man: Für  $r > \tilde{r}$  messen wir gegenüber der fiktiven Temperatur zu große, für  $r < \tilde{r}$  zu kleine Werte.

Vergleicht man die Messungen an O II mit den Messungen an Wasserstoff, so scheint in der Tat, daß Abweichungen dieser Art bei den Messungen vorliegen. Die beiden Messungen schließen sich der Größe nach im Übergangsgebiet befriedigend aneinander an. Es ist aber unverkennbar, daß der an O II gemessene Temperaturabfall wesentlich flacher verläuft als der an Wasserstoff gemessene und deshalb mit höheren Temperaturen ( $r > \tilde{r}$ !) in den an Wasserstoff gemessenen Bereich ( $r < \tilde{r}$ !) hineingreift. Korrigieren wir im Sinne des oben verfolgten Gedankenganges die gemessenen Temperaturverteilungen auf eine fiktive Verteilung mit orthohem Temperaturgleichgewicht, aus der sich die Abweichungen durch Diffusionsstörungen ergeben, so wurden wir in dem Temperaturbereich zwischen 20 000 und 28 000° K zu einem Verlauf kommen, wie er für 500 Amp in Fig. 10 punktiert angedeutet ist. Natürlich soll die punktierte Kurve keine quantitativ zu wertende Korrektur geben, sie soll nur zeigen, daß auch die korrigierte Kurve den allgemeinen Charakter des Temperaturverlaufs zu beiden Seiten der Anschlußstelle nicht entscheidend ändern kann.

Eine eingehende quantitative Analyse der Kurven sei einstweilen zurückgestellt. Hier sei zunächst nur diskutiert, inwieweit die gemessenen Temperaturverteilungen der Theorie entsprechen, die RIEWE und ROMPE für die Wärmeleitfähigkeit ionisierter Gase entwickelt haben<sup>1</sup>. RIEWE und ROMPE zeigen, daß die Wärmeleitfähigkeit  $\sigma$  infolge der Energie, die im Temperaturgefälle durch die Ionen transportiert wird, bei Einsetzen der Ionisation weit über den „klassischen“ Wert ansteigt bis zu einem Maximum bei der Temperatur, für die  $d\epsilon/dT$  den größten Wert hat. Für höhere Temperaturen sinkt  $\sigma$  wieder ab, bis das Auftreten zweifach ionisierter Atome aus gleichem Grunde ein erneutes Anwachsen bedingt. Bei Wasserstoff von Atmosphärendruck beginnt nach Rechnungen von RIEWE und ROMPE die Zunahme der Wärmeleitfähigkeit etwa bei 10 000° K; bei 15 500° K durchläuft  $\sigma$  mit dem 15fachen Wert des „klassischen“ Wärmeleitvermögens ein Maximum, um dann bis 20 000° wieder auf die Größenordnung des „klassischen“ Leitvermögens zu fallen. Im vorliegenden Fall haben wir es mit einem Gasgemisch aus zwei Teilen Wasserstoff- und einem Teil Sauerstoffatomen zu tun. Da die Ionisierungsspannungen der neutralen Atome praktisch gleich sind, haben wir für das Wärmeleitvermögen, soweit nur einfach ionisierte Atome auftreten, den gleichen Temperaturgang zu erwarten, den RIEWE und ROMPE an reinem Wasserstoff berechnen. Die Absolut-

<sup>1</sup> RIEWE, K. H., u. R. ROMPE: Z. Physik **105**, 478 (1937).

†  $c$  = Ionenkonzentration.



werte werden zwar durch die Sauerstoffbeimengung verkleinert, jedenfalls aber nicht in ihrer Größenordnung geändert. Es scheint somit nicht sinnvoll, an den von RIEWE und ROMPE errechneten Werten eine entsprechende Korrektur anzubringen, denn die Vereinfachungen, die der Rechnung zugrunde liegen, lassen, wie schon RIEWE und ROMPE bemerken, für  $\sigma$  schon an sich nicht viel mehr erwarten, als die richtige Wiedergabe der Größenordnung und des Temperaturgangs. Wir werden also bis  $T = 25000^\circ \text{K}$  zum Vergleich das von RIEWE und ROMPE errechnete Wärmeleitvermögen für reinen Wasserstoff heranziehen. Bei etwa  $30000^\circ \text{K}$  müßte sich nach der Theorie im Temperaturgang des Wärmeleitvermögens ein zweites Maximum infolge der zweiten Ionisierung des Sauerstoffs ausbilden. Es ist auf jeden Fall zu erwarten, daß dieses zweite Maximum wesentlich kleiner wird als das erste.

Wir haben nun zu prüfen, inwieweit die Messungen diesen theoretischen Erwartungen entsprechen. Die Temperaturabhängigkeit des Temperaturgradienten im radialen Temperaturverlauf gibt nicht unmittelbar ein Bild vom Temperaturgang der Wärmeleitfähigkeit, weil die je Flächeneinheit und Zeiteinheit radial transportierte Wärmemenge ebenfalls vom Radius abhängt. Es ist aber die Variabilität des Wärmeleitvermögens nach der Theorie von RIEWE und ROMPE so groß, daß sie sich zumindest qualitativ im Temperaturverlauf abzeichnen müßte. Fig. 10 zeigt, daß die Achsentemperatur bei 100 Amp etwa dem Maximum der Wärmeleitfähigkeit entspricht. Bei 150 Amp ist die Achsentemperatur auf  $20000^\circ \text{K}$  gestiegen, sollte also nach der Theorie das Wärmeleitvermögen in der Achse um etwa eine Größenordnung kleiner geworden sein und mit wachsender Achsenentfernung zunehmen, bis bei  $15500^\circ \text{K}$  der maximale Wert erreicht wird. Diesen theoretischen Vermutungen entspricht durchaus die auffällige Veränderung, die sich beim Übergang von 100 auf 150 Amp in den gemessenen Kurven abzeichnet. Bei 100 Amp ist der Temperaturgradient in einem weiten Bereich um die Achse nur klein. Er nimmt mit wachsendem Radius monoton zu, wie es bei wachsender Wärmeflußdichte und abnehmendem Wärmeleitvermögen zu erwarten ist. Bei 150 Amp zeigt die Temperatur in unmittelbarer Nähe der Achse einen Abfall, der nur zu einem kleinen Teil durch die vergrößerte Leistungsaufnahme bzw. die Zunahme der Wärmeflußdichte bedingt sein kann, vielmehr dokumentiert sich hier das oberhalb  $15500^\circ \text{K}$  abgesunkene Wärmeleitvermögen. Es zeigt sich nun aber auch, daß die Wärmeleitfähigkeit mit fallender Temperatur größer wird; denn im Gegensatz zur 100 Amp-Kurve wird der Gradient im weiteren Verlauf der 150 Amp-Kurve wieder kleiner und durchläuft in einem Wendepunkt des Temperaturverlaufs ein Minimum. Dieses Minimum liegt im Gebiet der errechneten Temperatur bei etwa  $15000^\circ \text{K}$ . Qualitativ tritt also das Verhalten des Wärmeleitvermögens, wie es

von der Theorie errechnet ist, im Verlauf der Kurven für 100 Amp und 150 Amp sehr deutlich in Erscheinung. Mit wachsender Stromstärke verschwinden qualitativ erkennbare Symptome für den starken Temperaturgang des Wärmeleitvermögens. Nur bei 200 Amp zeigen sich noch im Temperaturabfall gleiche Erscheinungen wie bei 150 Amp, indem auch hier ein Minimum des Gradienten etwas unterhalb  $15000^{\circ}\text{K}$  festzustellen ist. Das zweite Maximum der Wärmeleitfähigkeit wirkt sich in den gemessenen Kurven nicht so deutlich aus. Doch läßt sich das schroffe Absinken des Gradienten zwischen  $25000$  und  $28000^{\circ}\text{K}$  jedenfalls durch die Annahme deuten, daß in diesem Bereich das Wärmeleitvermögen wieder größer wird. So vermittelt die qualitative Diskussion folgendes Bild: Das Wärmeleitvermögen wird ab  $15000^{\circ}\text{K}$  kleiner, durchläuft zwischen  $20000$  und  $25000^{\circ}\text{K}$  ein Minimum und steigt dann wieder an, ein Bild also, das der theoretischen Erwartung im wesentlichen entspricht.

Diese qualitative Diskussion sei ergänzt durch die Resultate einer vorläufigen Rechnung: Mit der nach GYOSPOVSKY berechneten Elektronenbeweglichkeit wurde aus Stromdichte- und Temperaturverlauf die Feldstärke bestimmt, aus der Leistungsaufnahme je Volumeneinheit und dem Temperaturgradienten ergab sich dann die Wärmeleitfähigkeit  $\sigma$ . Wie bei der Theorie von RIEWE und ROMPE darf man auch von dieser groben Auswertung nicht viel mehr erwarten als die Erfassung der Größenordnung und des relativen Temperaturgangs. Insbesondere wird hier die Abstrahlung, die einen mit der Temperatur steigenden Anteil an den Leistungsverlusten nimmt, nicht als solche berücksichtigt, sondern den transportierten Wärmemengen zugeschlagen, so daß das Wärmeleitvermögen zu groß errechnet wird und der Fehler mit Ansteigen des Stromes wächst. Bei stärkeren Strömen beteiligt sich außerdem eine radiale Konvektion am Wärmetransport: denn bei höheren Strömen wird der aus der Düse herausschießende Strahl mit wachsendem Abstand von der Düse breiter. Auch diese Konvektion wird in unserer Rechnung der Wärmeleitung zugeschlagen und bewirkt hier Fehler gleicher Richtung wie die Einbeziehung der Abstrahlung. Sie werden sich bei hohen Stromstärken besonders stark in den Randpartien der Säule auswirken. Außerdem fallen die unmittelbare Umgebung der Achse und Temperaturen kleiner als  $12000^{\circ}\text{K}$  für die Bestimmung des Gradienten aus, weil im ersten Fall die Bestimmung des Gradienten zu unsicher ist, im zweiten Fall wegen der wachsenden Fehler der Temperaturmessung.

Mit diesen Überlegungen haben wir die Grundlagen für die Bewertung der Rechenresultate gewonnen: Die sichersten Ergebnisse werden sich aus der Kurve für 150 Amp ableiten lassen. Aus der Kurve für 150 Amp ergab sich für  $\sigma$  ein Maximum bei  $14500^{\circ}\text{K}$  mit  $\sigma = 0,6 \frac{\text{W}}{\text{cm grad}}$  während

nach RIEWE und ROMPE ein Maximum bei  $15\,500^\circ\text{K}$  mit  $\sigma = 0,4 \frac{\text{W}}{\text{cm grad}}$  zu erwarten wäre. In Übereinstimmung mit der Theorie sinkt der Wert der Wärmeleitfähigkeit bis  $20\,000^\circ\text{K}$  auf etwa  $\frac{1}{6}$  des Maximalwertes. Bei Auswertung der anderen Kurven zeigen sich die bereits erwarteten systematischen Abweichungen: Die  $\sigma$ -Werte, die einer bestimmten Temperatur zugeordnet sind, wachsen mit steigender Stromstärke bis  $500\text{ Amp}$  auf den zwei- bis dreifachen Wert. Gleichzeitig verlagert sich das Maximum gegen kleinere Temperaturen. In dieser Verlagerung dokumentieren sich die Fehler, die durch die radiale Konvektionsströmung bedingt sind und die vermutlich auch schon bei  $150\text{ Amp}$  die Verschiebung des Maximums gegen den theoretischen Wert vortäuschen. Aus allen Kurven ergibt sich aber für  $\sigma$  zwischen  $15\,000$  und  $34\,000^\circ\text{K}$  der gleiche Temperaturgang:  $\sigma$  fällt von  $15\,000^\circ\text{K}$  bis zu einem Minimum bei etwa  $23\,000^\circ$ , um dann wieder zu einem Maximum bei  $30\,000^\circ$  zu steigen und, wie die Rechnung an  $500\text{ Amp}$  zeigt, von  $30\,000$  bis  $34\,000^\circ\text{K}$  zu fallen. Daß das Maximum bei  $30\,000^\circ$  wesentlich größer ausfällt, als nach RIEWE und ROMPE zu erwarten wäre, ist zumindest zum Teil aus den Vereinfachungen der Theorie und der hier durchgeführten Rechnung zu erklären.

### Anhang.

#### Bemerkung zur Lösung der ABELSchen Integralgleichung (4a) in I.

Die Integralgleichung für  $\varepsilon'(r) = I(4a)$  — wurde durch einfachen Koeffizientenvergleich gelöst. Der Weg der Rechnung sei kurz angedeutet. Führen wir in I (4a) als Integrationsvariable  $\xi = r^2/r_0^2$  ein, setzen wir außerdem  $\eta = r^2/r_0^2$  und  $\varepsilon'(r) = \varphi(\xi)$  sowie

$$\frac{I(\eta)}{I(\eta_0)} \cdot \frac{1}{r_0} = \psi(\eta),$$

so wird

$$\varphi(\eta) = \int_0^1 \frac{\varphi(\xi)}{|\xi - \eta|} d\xi$$

Da  $\varphi(\xi)$  für  $\xi = 1$  verschwindet, liegt es nahe,  $\varphi$  mit positivem  $l$  durch den Ansatz

$$\varphi(\xi) = (1 - \xi)^l (a_0 + a_1 \xi + \dots + a_n \xi^n)$$

zu nähern.  $l$  sei stets eine ganze Zahl. Dann ist die Integration leicht durchzuführen. Sie ergibt

$$\psi(\eta) = (1 - \eta)^{l - \frac{1}{2}} (b_0 + b_1 \eta + \dots + b_n \eta^n),$$

wobei die  $b_i$  als lineare Funktionen der  $a_i$  erscheinen. Wir haben also die gemessene Funktion  $\psi(\eta)$  bei passender Wahl von  $l$  durch eine Darstellung dieser Form zu nähern, indem für  $n + 1$  passend gewählte Punkte Übereinstimmung gefordert wird, und aus den  $b_i$  die  $a_i$  zu berechnen. Auf Einzelheiten der rechenstechnischen

Durchführung sei nicht eingegangen. Es sei nur vermerkt, daß man den Rechenaufwand in vielen Fällen sehr vermindern kann, wenn man die Mitte-Rand-Variation in geeigneter Form additiv in zwei oder drei Anteile aufspaltet, denen *verschiedene* Radien zugeordnet sind. Man bekommt dann zwei bzw. drei unabhängige Integralgleichungen für die jeweils entsprechenden Anteile von  $\varepsilon'(r)$ . Man kann auf diese Weise vermeiden, daß Stellen des Kurvenverlaufs, die nahezu singulären Charakter tragen, wie z. B. die scharfe Krümmung am Ende des Kurvenabfalls, durch das Polynom dargestellt werden müssen, und kommt so mit wesentlich geringerer Gliederzahl aus.

Herrn Prof. BARTELS, in dessen Institut die vorliegende Arbeit entstand, sei an dieser Stelle für die Stellung des Themas und das fördernde Interesse bei der Durchführung der Arbeiten, sowie für zahlreiche anregende Diskussionen aufrichtig gedankt.

Die Durchführung der Arbeit wurde dadurch ermöglicht, daß die Hackethal Draht- und Kabelwerke AG., Hannover die Anschlußleitung, die Ringsdorff-Werke G.m.b.H., Mehlem am Rhein Hochstrom-Spezialkohlen, und die Überlandwerke und Straßenbahn Hannover AG. Widerstände in entgegenkommender Weise zur Verfügung stellten. Den genannten Firmen sei hier ebenfalls der gebührende Dank ausgesprochen.

Hannover, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.  
Dezember 1950.



## Das Primärspektrum der schnellen Neutronen einer $(\text{Ra}\alpha + \text{Be})$ -Quelle und deren unelastische Stöße in Pb. II\*.

Von

F. G. HOUTERMANS und M. TEUCHER\*\*.

Mit 2 Figuren im Text.

(Eingegangen am 9. Februar 1951.)

Das Spektrum der von einer  $(\text{Ra}\alpha + \text{Be})$ -Quelle ausgesandten schnellen Neutronen wird hinter 7 cm Pb durch Beobachtung der von ihnen in einer photographischen Schicht ausgelösten Rückstoßprotonen untersucht. Durch Vergleich mit dem Primärspektrum werden Rückschlüsse auf die unelastische Streuung in Pb gezogen.

In einer vorangegangenen Arbeit<sup>1</sup> hatten wir das Primärspektrum der schnellen Neutronen einer  $(\text{Ra}\alpha + \text{Be})$ -Quelle mit der photographischen Methode untersucht. Dabei zeigte sich, daß diese Neutronen eine sehr breite Energieverteilung mit einem deutlich ausgeprägten Maximum bei 4 MeV besitzen, wobei aber noch eine beträchtliche Zahl von Neutronen auch im Bereich zwischen 6 und 8 MeV vorhanden sind. Nach DUNNING<sup>2</sup> erstreckt sich die Verteilung mit abklingender Teilchenzahl bis zu Energien von etwa 14 MeV. Wir fanden jedoch kein Anzeichen dafür, daß die Verteilung bei 1 MeV nach kleinen Energien hin ansteigt. Dies schien uns bemerkenswert, da frühere Messungen<sup>2</sup> teilweise zu wesentlich anderen Schlüssen geführt hatten. Allerdings waren bei diesen Experimenten zwischen die  $(\text{Ra}\alpha + \text{Be})$ -Quelle und das Nachweisinstrument (WILSON-Kammer oder Ionisationskammer mit Proportionalverstärker) Bleiabschirmungen verschiedener Dicke gebracht worden, um die starke  $\gamma$ -Strahlung der Quelle zu schwächen. Dabei hatte sich gezeigt, daß im Energiebereich zwischen 0,5 und 3,5 MeV ein deutlicher Anstieg der Neutronenverteilung nach kleinen Energien hin vorhanden war. Auf Grund unserer Messungen über die unelastischen Stöße schneller Neutronen in I ließ sich vermuten, daß die in diesem Energiebereich gemessenen Neutronen gar nicht dem Primärspektrum der  $(\text{Ra}\alpha + \text{Be})$ -Quelle zukommen, sondern daraus durch unelastische

\* Vorgetragen auf der Tagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in der Britischen Zone in Hamburg am 22. April 1949.

\*\* Jetzt im Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen.

<sup>1</sup> TEUCHER, M.: Z. Physik **126**, 410 (1949). Im folgenden als I zitiert.

<sup>2</sup> DUNNING, J. R.: Phys. Rev. **45**, 587 (1934). — JAECKEL, R.: Z. Physik **91**, 493 (1934). — BJERGE, T.: Proc. Roy. Soc., Lond. **164**, 243 (1938). — BAGGE, E.: Phys. Z. **43**, 226 (1942). — AUGER, P.: J. Phys. Radium **4**, 719 (1933).

Stöße in Blei hervorgegangen sind. Daher haben wir inzwischen auch nach der photographischen Methode das Spektrum der schnellen Neutronen einer (Ra  $\alpha$  + Be)-Quelle untersucht.

Die Quelle befand sich im Zentrum einer Pb-Kugel von 16 cm Durchmesser, in der eine Bohrung von 2 cm Durchmesser zur Aufnahme der Quelle angebracht war. In 80 cm Entfernung von der Quelle war eine photographische Platte (Ilford C 2, 100  $\mu$  dick) so aufgestellt, daß die Neutronen tangential in die Emulsion einfelen. Es wurden dann die von den Neutronen in der Photoschicht ausgelösten Rückstoßprotonen

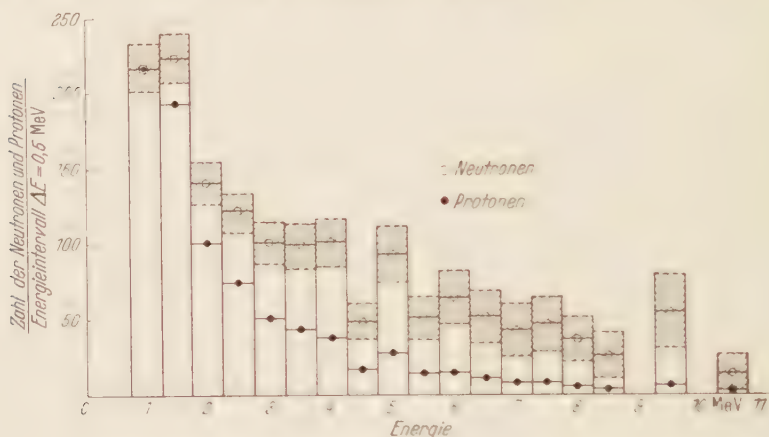


Fig. 1. Spektrum der Rückstoßprotonen und der Neutronen hinter 7 cm Blei (Ra  $\alpha$  + Be).

vermessen. Dabei wurden nur solche Spuren berücksichtigt, die in ihrer ganzen Länge in der Schicht verliefen. Die aus der endlichen Ausdehnung der Quelle folgende Unsicherheit in der Primärrichtung der stoßenden Neutronen bewirkt einen entsprechenden Fehler im Ablenkungswinkel  $\theta$  zwischen der Richtung des gestoßenen Protons und der des stoßenden Neutrons. Die Energie  $E_p$  des gestoßenen Protons hängt mit der Energie des stoßenden Neutrons  $E_n$  durch die Beziehung

$$E_p = \frac{E_n}{\cos^2 \theta}$$

zusammen. Der erwähnte Fehler wird am kleinsten für  $\theta = 0$ . Daher wurden nur Rückstoßprotonen vermessen, deren Ablenkungswinkel  $\theta \leq 10^\circ$  betrug. Damit wird die Unsicherheit in der Energiebestimmung des Neutrons aus der eines Rückstoßprotons maximal 3%.

Die Energie der Protonen wurde aus ihrer Reichweite nach der von LATTES, FOWLER und CUER<sup>1</sup> angegebenen experimentellen Kurve bestimmt. Bei der Auswertung der Ergebnisse wurden dieselben Korrektur

<sup>1</sup> LATTES, C. M. G., P. H. FOWLER u. P. CUER: Nature, Lond. **159**, 301 (1947).

turen wie in I angebracht: Einmal wurde die für lange Spuren abnehmende Wahrscheinlichkeit, ganz in der Emulsion zu verlaufen, berücksichtigt, zum anderen das Absinken des Wirkungsquerschnittes für die Neutron-Proton-Streuung bei zunehmender Energie. Einzelheiten darüber sind in I ausführlich berichtet.

Die Vergrößerung der Entfernung zwischen Quelle und Platte um einen Faktor 2 hätte eine Vergrößerung der Bestrahlungsdauer nur um einen Faktor 4 erfordert. Jedoch bewirkte die große Bleidicke von 7 cm in diesem Versuch gegenüber dem vorhergegangenen eine so starke

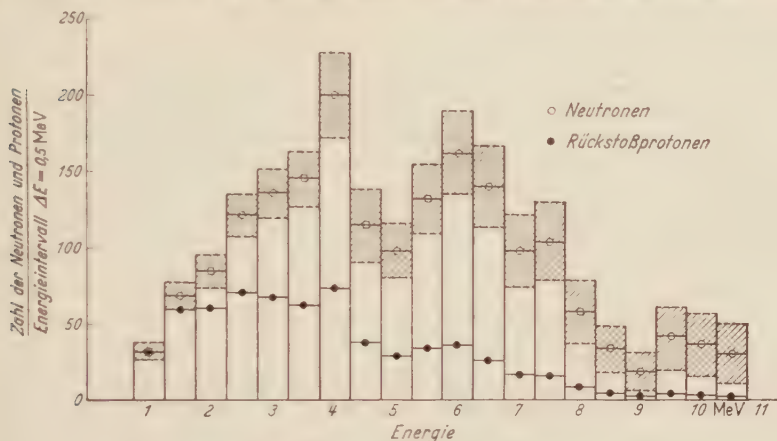


Fig. 2. Spektrum der Rückstoßprotonen und der Primärneutronen (Ra α + Be).

Schwächung der  $\gamma$ -Strahlung, daß der dort sehr störende Plattenschleier fast vollkommen wegfiel. Aus diesem Grunde wurde die Bestrahlungsdauer um einen Faktor 16 auf 72 Std vergrößert. Es sei  $F$  die Fläche eines Gesichtsfeldes,  $n$  die Zahl der durchmusterten Gesichtsfelder im Mikroskop,  $t$  die Dauer der Neutronenbestrahlung und  $r$  der Abstand der Quelle von der Photoplatte. Dann wurden bei der Auswertung so viele Protonenspuren vermessen, daß in dieser wie in der vorangegangenen Arbeit

$$\frac{n F r^2}{t} = \text{const.}$$

Das heißt anschaulich, daß ohne Rücksicht auf die Energie in beiden Fällen die gleiche Zahl von Neutronen auf die durchmusterte Fläche eingefallen sind. Auf diese Weise sind die gemessenen Neutronenspektren in ihren Absoluthöhen vergleichbar. Die echte Absorption der Neutronen in Blei ist so gering, daß sie vernachlässigt werden kann. Das Ergebnis unserer Messungen ist in der beigegeführten Fig. 1 enthalten.

Es zeigt sich deutlich, daß dieses Spektrum in seiner Form wesentlich von der des in Fig. 2 zum Vergleich angegebenen Primärspektrums

abweicht. Von dem zwischen 3 und 8 MeV liegenden Maximum in der Neutronenzahl ist nichts mehr zu sehen. Hingegen steigt die Verteilung zwischen 4 und 1 MeV nach kleinen Energien hin an. Das ist qualitativ das gleiche Verhalten, das z.B. von BAGGE<sup>1</sup> in einer Anordnung von gleicher Geometrie berichtet worden war, damals aber dem Primärspektrum der (Ra  $\alpha$  + Be)-Neutronen zugeschrieben wurde.

Damit lassen sich viele Differenzen früherer Arbeiten ohne Schwierigkeiten deuten. Die gemessenen Neutronenspektren müssen sich, wenn mit verschiedenen Bleiabsorbern gearbeitet worden ist, beträchtlich unterscheiden. Weiterhin ist auch eine Kritik aller Messungen von Wirkungsquerschnitten für schnelle Neutronen möglich. Verschieden dicke Bleiabschirmungen bedeuten, daß der Schwerpunkt der verwendeten Neutronen bei verschiedenen Energien gelegen hat.

Die von uns beobachtete starke Verschiebung des Neutronenspektrums hinter 7 cm Blei zwingt aber auch zu der Annahme, daß die Neutronen in Blei schon bei einem einzigen unelastischen Stoß sehr große Energieverluste erleiden müssen. Wollte man die beobachteten Verschiebungen durch Mehrfach- bzw. Vielfachstreuung mit jeweils nur kleinen Energieverlusten erklären, so müßte man zu einem unverständlich hohen Wirkungsquerschnitt für unelastische Streuung kommen, der den geometrischen Kernquerschnitt um einige Male überträte.

Dieses Ergebnis ist in sehr guter Übereinstimmung mit anderen Experimenten über unelastische Streuung<sup>2</sup>. In einer neueren Untersuchung fanden GITTINGS, BARSCHALL und EVERHART<sup>3</sup> unter Verwendung zweier „Schwellen-Detektoren“ ( $\text{Al}(n,p)$ ,  $\text{Cu}^{63}(n,2n)$ ) den gleichen Wirkungsquerschnitt für unelastische Streuung in Blei, obwohl in einem Falle die Schwellenenergie 3 MeV, im anderen 11 MeV beträgt. Das bedeutet, daß die Neutronen, die durch einen unelastischen Stoß unter die Schwelle von 11 MeV kommen, auch unter die Schwelle von 3 MeV gelangen. Unsere Ergebnisse stehen auch in guter Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen von FELD<sup>4</sup>.

Göttingen, II. Physikalisches Institut der Universität.

<sup>1</sup> BAGGE, E.: Phys. Z. **43**, 226 (1942).

<sup>2</sup> Literatur in I.

<sup>3</sup> GITTINGS, H. T., H. H. BARSCHALL u. G. G. EVERHART: Phys. Rev. **75**, 1610 (1949).

<sup>4</sup> FELD, B. T.: Phys. Rev. **75**, 1115 (1949).



## Feldstärkemessungen an wasserstabilisierten Hochleistungsbögen.

Von

F. BURHORN und H. MAECKER.

Mit 6 Figuren im Text.

(Eingegangen am 13. Januar 1951.)

Für wasserstabilisierte Hochleistungsbögen wird die Feldstärke in der Bogensäule für sechs verschiedene Kanalquerschnitte von 11,4 bis 1,4 mm  $\varnothing$  gemessen. Die Feldstärke ist für große Querschnitte bis etwa 150 Amp fallend und dann unabhängig von der Stromstärke. Bei kleineren Durchmessern durchläuft die Feldstärke ein Minimum und steigt dann linear mit der Stromstärke an. Ferner wächst die Feldstärke linear mit abnehmendem Kanalquerschnitt. Bei dem 1,4 mm  $\varnothing$  Bogen hat sie bei 250 Amp den Wert von 250 V/cm. Die maximal erreichte Leistung beträgt für den 2,3 mm  $\varnothing$  Bogen bei 1500 Amp und 300 V/cm 450 kW/cm Säulenlänge oder 11 000 kW/cm<sup>3</sup>.

### I. Problemstellung.

In einer früheren Arbeit hat der eine von uns [1] einen elektrischen Lichtbogen beschrieben, der durch einen Wasserwirbel über eine größere Länge eingeschnürt wird.

Zum Verständnis des Entladungsmechanismus bei diesem Bogen ist die wichtigste Voraussetzung die Kenntnis der Stromspannungskennlinien und der Säulenfeldstärken in Abhängigkeit vom Kanaldurchmesser und der Stromstärke. Über diese Messungen wird im folgenden berichtet.

### II. Meßprinzip.

Das Meßverfahren zur Bestimmung der Säulenfeldstärke des Bogens ist im Prinzip sehr einfach. Zunächst wird direkt der Spannungsabfall am Bogen in Abhängigkeit von der Stromstärke gemessen. Dieser setzt sich aus zwei Teilen zusammen:

1. Aus dem Spannungsabfall  $V_i = E \cdot l$  innerhalb des Kanals mit der Länge  $l$  und
2. aus dem Spannungsabfall  $V_a$  außerhalb des Kanals bis zu den Elektroden einschließlich des Anoden- und Kathodenfalls.

Mißt man die Gesamtspannung für zwei verschieden lange Bögen bei konstant gehaltenem Kanalquerschnitt, so kann man durch Differenzbildung den Spannungsabfall und damit auch die Feldstärke  $E$  der Bogensäule im Kanal bestimmen.

Für den Gesamtspannungsabfall am Bogen gilt bei einer festen Stromstärke und einem bestimmten Kanaldurchmesser also

$$V = V_A + E \cdot l.$$

Hiernach gilt für einen langen bzw. kurzen Bogen:

$$V_1 = V_A + E \cdot l_1 \text{ (langer Bogen);}$$

$$V_2 = V_A + E \cdot l_2 \text{ (kurzer Bogen).}$$

Daraus folgt für die Feldstärke:

$$E(J, r) = \frac{V_1 - V_2}{l_1 - l_2}.$$

Dies Verfahren ist aber nur dann einwandfrei, wenn der äußere Spannungsabfall  $V_A$  bei den zusammengelungenen Messungen der gleiche ist. Es muß also während der Messung der Außenabstand von den Kanalenden bis zu den Elektroden stets derselbe sein. Dann ist auch der äußere Spannungsabfall bei beiden Bogenlängen gleich. Denn dieser hängt sicher nicht von der Länge des stabilisierten Bogenteils ab sondern nur von dessen Durchmesser und der Stromstärke.

### III. Meßanordnung.

Von LOTZ und GERDIEN [2] ist die Feldstärke der Bogensäule eines Gleichstrombogens von hoher Stromstärke (50 bis 500 Amp) innerhalb einer wasserumspülten Düse (4,5 mm  $\varnothing$ ) gemessen worden. Zur Bestimmung der Feldstärke brannte der Bogen einmal durch eine und zum anderen durch drei Düsen, die dicht hintereinander gestellt waren. Die Meßpunkte zeigten in diesem Fall, besonders für hohe Stromstärken, relativ große Streuungen. Hierfür sind nach unserer Meinung zwei Umstände verantwortlich:

1. scheint die Stabilisationsmethode der drei hintereinandergestellten Düsen unübersichtlich, weil man die Bogenverhältnisse zwischen den Düsen nicht kennt;

2. kann die Streuung der Meßpunkte zum wesentlichen Teil durch nicht genügende Konstanzhaltung der Gesamtbogenlänge, bedingt durch den schnellen Abbrand der Kohlen, erklärt werden.

Zahlreiche Vorversuche haben nämlich ergeben, daß bei axial gerichteten Elektroden die Gesamtbogenlänge schnell zunimmt, weil die Kohlen stark ausbrennen. Auch Sondenmessungen mit dünnen Kohlestäben zeigten erhebliche Streuungen. Als sehr geeignet erwies sich eine Anordnung (Fig. 1), bei der der Bogen zwischen zwei zum Kanal senkrecht aufgestellten Kohleelektroden brennt. Der Abstand der Elektroden von der Turbine ist relativ klein und kann genau eingestellt

werden. Während der Messung werden entweder die Elektroden mit Hilfe eines Elektromotors senkrecht auf und ab bewegt, oder es wird die Wasserkunst mit dem Kanal zwischen den horizontal nebeneinander stehenden Kohlestäben verschoben. Die Geschwindigkeit des Motors wird so eingestellt, daß die Elektroden maximal nur 0,1 cm ausbrennen können. Dadurch kann die obige Bedingung, die während der Messung konstante Länge fordert, gut eingehalten werden.

Die zusammengehörigen Werte von Strom und Spannung werden durch Filmen der beiden entsprechenden Meßinstrumente registriert.

Zur Zündung des Bogens wird ein Eisendraht durch eine durchbohrte Hilfselektrode und den Kanal geführt, so daß er, ohne die rotierende Wasserschicht zu berühren, mit der gegenüberliegenden Elektrode zur Berührung kommt.

Im einzelnen gibt die folgende Tabelle die Kanalabmessungen für sämtliche untersuchten Bögen wieder.

Tabelle 1.

Lochdurchmesser in den Endplatten . .	2	3	4	5	8	12 mm
Kanaldurchmesser . .	1,4	2,3	3,3	4,0	7,0	11,4 mm
Länge, langer Bogen .	16,5	26,0	26,0	61,0	61,0	61,0 mm
Länge, kurzer Bogen .	6,5	16,0	16,0	31,4	31,4	31,4 mm

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß für die drei großen Kanaldurchmesser auch die Kanallänge sehr groß ist. Für die Messung an den engen Kanälen mußte die Kanallänge gekürzt werden, weil die inneren Feldstärken für diese Bögen stark ansteigen und die verfügbare Spannung von 500 V nicht für größere Längen ausreichte. Trotzdem ist bei den Bögen mit den drei engen Kanälen die Länge groß gegenüber dem Durchmesser, so daß noch gute Meßgenauigkeit gewährleistet ist.

#### IV. Meßergebnisse.

In Fig. 2 sind als Beispiel die Stromspannungskennlinien für die Kanaldurchmesser von 11,4 mm und 2,3 mm wiedergegeben. Für den

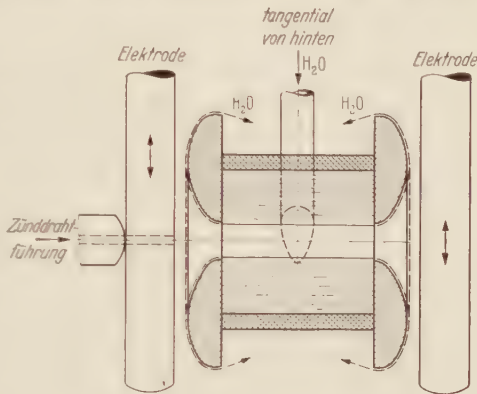


Fig. 1. Schematische Meßanordnung zur Messung der Feldstärke.

großen Kanaldurchmesser (Fig. 2a) zeigen die Kennlinien bis etwa 150 Amp einen fallenden Verlauf, anschließend sind sie unabhängig von der Stromstärke.

Fig. 2b zeigt ebenfalls ein Absinken der Spannung im Bereich kleiner Stromstärken von 40 bis 90 Amp; von da ab steigt die Kurve jedoch wieder an. Vergleicht man die zu einem Kanalquerschnitt gehörende Kennlinien, so erkennt man, daß sie für den langen Bogen stärker ansteigen als beim kurzen Bogen, weil

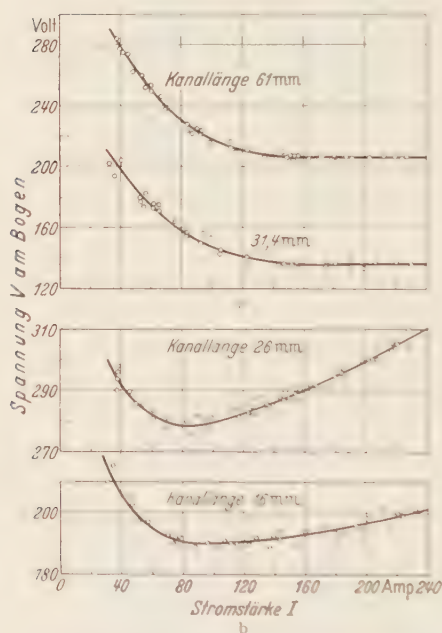


Fig. 2 a u. b. Stromspannungskennlinien. a Für 11,4 mm Kanaldurchmesser; b für 2,3 mm Kanaldurchmesser.

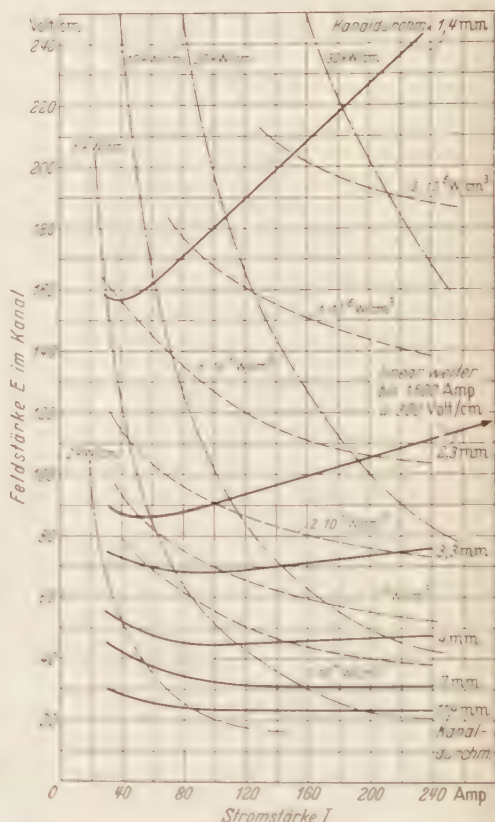


Fig. 3. Charakteristiken für sechs verschiedene Kanaldurchmesser (ausgezogen). Kurven gleicher Leistung je cm Säulenlänge (strich-punktiert) und je  $\text{cm}^2$  (gestrichelt).

beim langen Bogen das Verhältnis der Kanallänge zur Gesamtbogenlänge größer ist als beim kurzen Bogen. Im Kanal ist die Feldstärke wegen der großen Einschnürung stark steigend, während sie im nicht-stabilisierten Teil des Bogens bei den in Frage kommenden Stromstärken nahezu unabhängig davon ist, Fig. 4. Beim langen Bogen ist daher der Anteil mit steigender Feldstärke größer als beim kurzen Bogen, so daß dadurch für den langen Bogen mit wachsendem Strom ein stärkerer Spannungsanstieg resultiert.



In Fig. 3 sind die nach dem oben angegebenen Verfahren ermittelten Säulenfeldstärken dargestellt. Danach nimmt mit abnehmendem Querschnitt die Feldstärke stark zu. Für den Kanaldurchmesser von 11,4 mm ist die Feldstärke am kleinsten und beträgt bei 200 Amp 24 V/cm. Beim Kanaldurchmesser von 1,4 mm und 200 Amp hat sie dagegen den sehr großen Wert von 225 V/cm erreicht. Bei den engen Kanälen steigt die Feldstärke linear mit der Stromstärke an. Der Anstieg ist um so steiler, je kleiner der Querschnitt ist. Bei dem Bogen mit 2,3 mm Kanaldurchmesser wurde die Feldstärke bis 1500 Amp gemessen. Innerhalb der Meßgenauigkeit von  $\pm 3\%$  läuft die Feldstärke für diesen Bogen linear weiter und erreicht bei 1500 Amp den Wert von 300 V/cm.

Fig. 4 gibt die mittlere Außenfeldstärke des Bogens als Funktion der Stromstärke wieder. Sie sind aus den Stromspannungskennlinien und den entsprechenden Feldstärkekurven durch Subtraktion der Spannung am Kanal von der Gesamtbogenspannung gewonnen. Die Außenfeldstärken haben sich innerhalb der Meßgenauigkeit als unabhängig vom Kanalquerschnitt erwiesen.

Die Stromspannungskennlinien für den Bogen mit dem engsten untersuchten Kanal von 1,4 mm  $\varnothing$  sind in Fig. 5 dargestellt. Die Kanallängen betragen in diesem Fall 16,5 mm und 6,5 mm.

Die Stromspannungskennlinie für den kurzen Bogen zeigt den erwarteten Verlauf, die entsprechende Kurve für den langen Bogen weicht dagegen deutlich von dieser Form ab. Diese Anomalie kann nur durch Druckkräfte, die der brennende Bogen im Kanal erzeugt, erklärt werden. Durch die Verdampfung des Wassers entsteht im Kanal ein Überdruck, weil die große Dampfmenge nicht ungehindert aus den relativ kleinen Endlöchern austreten kann. Das bedingt eine kleine Aufweitung des Kanals, die sofort ein Absinken der Spannung am Bogen zur Folge hat.

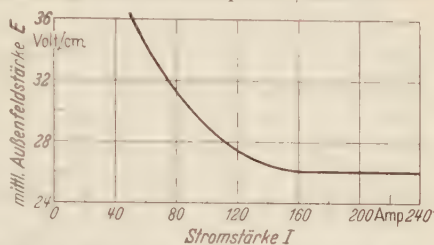


Fig. 4. Mittlere Feldstärke zwischen Kanal und Elektroden als Funktion der Stromstärke.

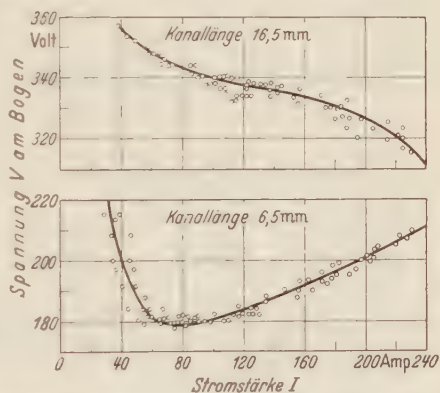


Fig. 5. Stromspannungskennlinie für den Bogen mit 1,4 mm Kanaldurchmesser.

Daher muß die Feldstärke für diesen Bogen allein aus dem Verlauf der Stromspannungskennlinie für den kurzen Bogen (Fig. 5) und der Außenfeldstärke (Fig. 4) durch Differenzbildung bestimmt werden.

Um den Zusammenhang zwischen Feldstärke und Kanalquerschnitt zu finden, wird die Feldstärke als Funktion der reziproken Kanalfläche bei mehreren Stromstärken aufgetragen. Fig. 6 gibt die Verhältnisse für vier verschiedene Stromstärken wieder. Danach wächst für Bögen mit steigender Charakteristik die Feldstärke linear mit der reziproken

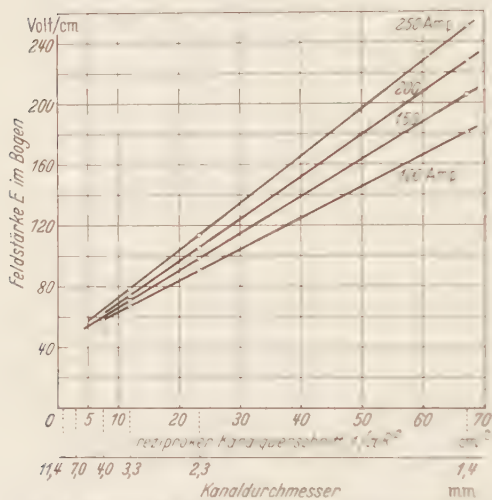


Fig. 6. Feldstärke als Funktion des reziproken Kanalquerschnitts.

Fläche, und zwar um so steiler, je größer die Stromstärke ist.

Mit dieser Darstellung kann man nun aus der abweichenden Stromspannungskennlinie für den langen 1,4 mm Ø Bogen die Aufweitung des Kanals berechnen. Vermindert man nämlich die im abweichenden Ast z. B. bei 200 Amp gemessene Gesamtspannung um den Spannungsabfall außerhalb des Kanals nach Fig. 4, dann resultiert nach Division durch die Kanallänge eine innere Feldstärke, deren zugehöriger Kanaldurchmesser

aus Fig. 6 zu 1,75 mm abzulesen ist. Mit den Druckkurven der Fig. 6 von [I] ergibt sich daraus ein mittlerer Druck von 0,026 atü.

Zusammenfassend lassen sich die Feldstärkemessungen im steigenden Teil der Charakteristiken mit nur wenigen Prozent Fehler durch die Zahlenwertgleichung darstellen:

$$E = 42 + \frac{0,00726}{\pi R^2} (J + 190) V/cm \quad (J \text{ in Amp}).$$

Der Gesamtverlauf der Charakteristiken mit ihren fallenden und steigenden Ästen stimmt qualitativ sehr schon mit theoretischen Berechnungen überein, die G. SCHULTZ [3] auf Grund der ELENBAAS-HELLERschen Differentialgleichung für einen idealisierten Bogen anstellt hat.

Bei den Bögen mit steigender Charakteristik kann der Vorschaltwiderstand nach dem Zünden kurzgeschlossen und die Stromstärke mit der Klemmenspannung reguliert werden.

### V. Qualitative Erklärung des Feldstärkeverlaufes.

Die Erklärung des Feldstärkeverlaufes kann nur qualitativ sein, da die Kenntnis über die Stromdichteverteilung senkrecht zur Bogenachse fehlt und der Bogen sich mit wachsendem Strom in unbekannter Weise ausdehnt.

Für die Bögen mit den Kanaldurchmessern von 11,4 und 7 mm fällt die Feldstärke mit wachsendem Strom bis etwa 120 Amp ab und bleibt dann unabhängig von der Stromstärke. Im ersten Teil der Kennlinie muß also die Leitfähigkeit des Bogens sehr stark zunehmen, um eine Abnahme der Feldstärke mit wachsendem Strom zu ermöglichen. Setzt man für den Bogen eine Zylinderverteilung mit dem Querschnitt  $F$  an, dann gilt für die Stromstärke

$$J = \sigma \cdot E \cdot F = l \cdot n_e \cdot b^- \cdot E \cdot F,$$

wobei  $\sigma$  die spezifische Leitfähigkeit,  $b^-$  die Beweglichkeit der Elektronen und  $n_e$  die Elektronendichte ist. (Der Ionenanteil ist wegen seiner Kleinheit vernachlässigt.)

Bis zur Stromstärke von etwa 120 Amp befindet sich der Bogen in einem Temperaturgebiet, in dem mit Zunahme von Strom und Temperatur noch ständig neue Ladungsträger gebildet werden. Die Elektronendichte steigt von 8 bis 14000° um zwei Zehnerpotenzen! Dadurch steigt die Leitfähigkeit des Bogens mit  $n_e$  so stark an, daß die Feldstärke sinkt. Außerdem dehnt sich der Bogen noch etwas aus, was ein zusätzliches Absinken der Feldstärke verursacht.

Anschließend ist die Kennlinie unabhängig von der Stromstärke. Hier nimmt die Elektronendichte wegen der weit fortgeschrittenen Ionisierung nur noch wenig zu, so daß nun die Stromsteigerung vom wachsenden Querschnitt und in geringerem Maße auch von der mit  $T^{\frac{3}{2}}$  ansteigenden Beweglichkeit getragen werden muß. Wird aber diese Querschnittserweiterung durch einen engen Kanal verhindert, dann muß die Feldstärke steigen, um den größer werdenden Strom zu transportieren. Das hat weiter zur Folge, daß mit abnehmendem Querschnitt des Kanals die Feldstärke ansteigt. Der erste Teil der Kennlinien dieser engen Bögen ist aus den für die weiten Bögen angegebenen Gründen ebenfalls fallend. Die Feldstärke durchläuft also ein Minimum, das mit abnehmendem Querschnitt nach kleineren Stromstärken rückt, weil bei den engeren Bögen eher die Temperatur erreicht wird, die zur vollständigen Ionisation erforderlich ist.

### VI. Überblick über die maximal erreichten elektrischen Werte.

Durch die Wasserstabilisation von Lichtbögen ist man in der Lage, in der Bogensäule sehr hohe Leistungen, Stromdichten und Temperaturen zu erzeugen.

Zur Übersicht sind im Feldstärkendiagramm (Fig. 3) noch die Kurven gleicher Leistung je cm Säulenlänge angegeben. Bei dem Bogen mit 1,4 mm Kanaldurchmesser werden bei 250 Amp 60 kW/cm umgesetzt. Bei der maximal erreichten Stromstärke von 1500 Amp für den Bogen mit 2,3 mm Kanaldurchmesser liegt die Leistung bei 450 kW/cm. Das entspricht für die angegebenen Bögen einer je cm<sup>3</sup> gerechneten Leistung von  $4,0 \cdot 10^3$  kW/cm<sup>3</sup> bzw.  $11 \cdot 10^3$  kW/cm<sup>3</sup>.

Als mittlere Stromdichten für die einzelnen Bögen erhält man im Strombereich von 50 bis 250 Amp je nach Kanalquerschnitt Werte zwischen 1 bis  $17 \cdot 10^3$  Amp/cm<sup>2</sup>. Die maximal erreichte mittlere Stromdichte beträgt bei 1500 Amp und 2,3 mm Kanaldurchmesser  $37 \cdot 10^3$  Amp/cm<sup>2</sup>. Bei zu großer Belastung halten die Endplatten nicht mehr der intensiven Strahlung stand, trotz der Wasserumspülung, auch wenn man Quarz- oder Kohleeinsätze in den Endplatten verwendet. Die Löcher erweitern sich dann durch Ausbrennen. Empirisch hat sich ergeben, daß diese Überlastung immer dann eintritt, wenn mehr als 160 kW im ganzen Kanal umgesetzt werden.

Herrn Prof. Dr. LOCHTE-HOLTGREVEN danken wir für die stete Förderung dieser Untersuchungen.

Herrn Dipl.-Ing. AHLERT, dem Leiter der Entmagnetisierungsstelle in Kiel-Friedrichsort, und der dortigen Belegschaft sind wir für ihre bereitwillige Hilfeleistungen bei den Messungen mit höchsten Stromstärken ebenfalls zu Dank verpflichtet.

Die Kohlen wurden in dankenswerter Weise von den Ringsdorff-Werken in Mehlem (Rhein) zur Verfügung gestellt.

### Literatur.

[1] MAECKER, H.: Z. Physik **129**, 108 (1951). — [2] GERDIEN, H., u. A. LOTZ: Wiss. Veröff. Siemens-Werk **14**, 1. — [3] SCHMITZ, G.: Phys. Z. **44**, 129 (1943).

Kiel, Institut für Experimentalphysik.



# Die Struktur des physikalischen Begriffssystems.

Von

R. FLEISCHMANN, Hamburg.

(Eingegangen am 15. Januar 1951.)

Es wird untersucht, welche Rechenregeln für das Rechnen mit „Größenarten“, der Verallgemeinerung von benannten „physikalischen Größen“ gelten. Es interessieren vor allem die Verknüpfungen von *verschieden* benannten Größen. Es gibt im Unterschied zu (reinen unbenannten) Zahlen dafür nur *eine* Art der Verknüpfung und ihre Umkehrung (Multiplikation und Division, jedoch nicht Addition und Subtraktion). Die Grundaussagen für die Verknüpfung werden in Ziffer 4 aufgestellt. Die Gesamtheit der Größenarten der Physik, also das System derjenigen physikalischen Begriffe, die quantitativ faßbar sind, bilden demnach eine *Gruppe* im Sinne der Mathematik, deren Eigenschaften untersucht werden (Existenz eines *Basissystems*).

Wenn eine Tabelle von Verknüpfungen (Tabelle 1, Spalte 2) gegeben ist, läßt sich die Anzahl  $n$  der *darin enthaltenen* unabhängigen Basiselemente eindeutig angeben. Ein *Basissystem*, das aus  $n$  Elementen besteht, verhält sich zur Gruppe, wie eine *Elementarzelle* zu einem  $n$ -dimensionalen Punktgitter (Ziffer 9). Es gibt im allgemeinen unendlich viele *zueinander* *Basissysteme*. Es gibt aber auch unendlich viele Systeme aus *voneinander unabhängigen* Elementen der Gruppe, die *kein Basissystem* bilden. Bei Berücksichtigung dieser bis jetzt nicht bekannten Unterscheidung und durch die Forderung *begrifflicher Eindeutigkeit* läßt sich die leidige Maßsystemfrage in *allgemeinster* und zugleich *einfachster* Weise radikal beseitigen. Der in den MAXWELLSchen Gleichungen in der überkommenen Schreibweise auftretende Faktor  $c$  ist entgegen der allgemeinen Auffassung nicht der Vektor Lichtgeschwindigkeit, sondern eine skalare Größe „elektromagnetische Verkettung“ (vgl. Ziffer 13).

## 1. Gegenstand der Untersuchung.

In früherer Zeit hat man die Auffassung vertreten, daß in physikalischen Gleichungen nur reine Zahlen (Maßzahlen) eingesetzt werden können. Diese Maßzahlen müssen sich notwendig ändern, wenn andere Einheiten verwendet werden. Die quantitative Formulierung eines Naturzusammenhangs hängt bei dieser Auffassung daher vom verwendeten Maßsystem ab.

In den letzten 30 Jahren hat sich in zunehmendem Maße ein anderer Standpunkt durchgesetzt (J. WALLOT<sup>1</sup>). Danach kommt man zu einer Beschreibung der physikalischen Vorgänge, die in *allen* Maßsystemen und Maßeinheiten gleich aussieht, wenn man die Buchstaben in unseren

<sup>1</sup> WALLOT, J.: Z. Physik **10**, 329 (1922). — Handbuch der Physik, Bd. 2, Kap. 1. — Vgl. auch BRIDGMAN-HOLL, Theorie der physikalischen Dimensionen. Leipzig-Berlin: B. G. Teubner 1932, sowie das auf S. 395, Fußnote 2 zitierte Buch von E. BODEA.

Gleichungen mit „physikalischen Größen“ identifiziert, wobei unter physikalischen Größen im Sinne MAXWELLS<sup>1</sup> etwas verstanden wird, das sich als Produkt einer *Maßzahl* (unbenannten reiner Zahl) mit einer *benannten Einheit* ausdrücken läßt. Nach dieser Auffassung ist z. B. „die Vakuumlichtgeschwindigkeit“ oder „ $3 \cdot 10^{10}$  cm/sec“ oder „ $10,8 \cdot 10^8$  km Std“ ein und dieselbe physikalische Größe, die in einer dieser drei Formen (oder in einer beliebigen gleichwertigen an Stelle des Buchstabens, der die Lichtgeschwindigkeit bezeichnet, einzusetzen ist. Es sollen also stets *benannte „Größen“* verwendet werden. Es ist selbstverständlich, daß man mit diesen nicht wie mit reinen Zahlen rechnen kann. Eine genaue Formulierung der zulässigen Rechenoperationen geschieht weiter unten (Ziffer 4).

Das Ziel des Rechnens mit „physikalischen Größen“ ist es also, quantitative physikalische Beziehungen *invariant gegenüber der Wahl von Maßeinheiten* zu formulieren. Dieses Ziel wird erreicht, wenn ausschließlich „Größengleichungen“ zugelassen werden. Obwohl über diese Forderung weitgehende Einigkeit besteht, gibt es bis jetzt im Bereich der Elektrizität und des Magnetismus häufig Meinungsverschiedenheiten, ob eine bestimmte vorgegebene Gleichung eine Größengleichung darstellt oder nicht. Eine Gleichung, die von der Wahl des (rationalen) Maßsystems *abhängt*, ist keine Größengleichung.

Die Frage der Einheiten selbst ist dabei *vollkommen nebensächlich*. Wesentlich sind allein die *begrifflichen Verknüpfungen und deren Eindeutigkeit*. Die Verknüpfungen werden durch die „Dimensionen“ zum Ausdruck gebracht. Gegen alle heute verbreiteten Dimensionssysteme sind Beanstandungen vorzubringen (Ziffer 12).

In der vorliegenden Arbeit wird die *Unabhängigkeit und Abhängigkeit der begrifflichen Definition* der Größenarten und die mathematischen Grundlagen für ein Rechnen mit „Größenarten“, der Verallgemeinerung der benannten physikalischen Größen, untersucht. Eine Hauptgrundlage der vorliegenden Abhandlung ist die Forderung *begrifflicher Eindeutigkeit*. Das soll heißen: Wenn eine Größenart definiert ist, dann darf für sie daneben keine zweite Definition, die von der ersten verschieden ist, gleichzeitig gefordert werden<sup>2</sup>. Durch die Forderung

<sup>1</sup> J. C. MAXWELL, Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus (autorisierte deutsche Übersetzung von Dr. B. WEINSTEIN), Springer Berlin 1883, Bd. 1, S. 3: „Jeder Ausdruck für eine Größe besteht aus zwei Komponenten oder Faktoren. Der eine bezeichnet eine vorausbestimmte ein für allemal als Vergleichseinheit dienende *Größe* der zu messenden Größen, während der andere angibt, wie oft die Vergleichseinheit genommen werden muß, bis man den geforderten *Betrag* der betreffenden Größe erhält.“

<sup>2</sup> Die Zulassung einer solchen bedeutet die Schaffung *mehrdeutiger Begriffe*. Deren Benützung hat die bekannten heftigen Schwierigkeiten zwangsläufig zur Folge (vgl. dazu Ziffer 12).

eindeutiger Verknüpfungen wird die Frage der Einheitensysteme einer eindeutigen Lösung zugeführt und damit die Diskussion über die Maßsysteme radikal erledigt und zwar in der allgemeinsten und zugleich einfachsten Weise.

Alle in der Physik vorkommenden Begriffsverknüpfungen (Definitionen von benannten Größenarten) lassen sich in solche von der Form  $A \cdot B = C$  aufspalten, vgl. Tabelle 1, Spalte 2. Diese Tabelle enthält kein einziges Naturgesetz, sondern ausnahmslos Begriffsverknüpfungen<sup>1</sup>.

Die Überlegungen werden in den ersten Kapiteln (bis Ziffer 7) zunächst auf Größenarten der Mechanik beschränkt, in deren Bereich sich alle Physiker über die Begriffsbildung einig sind. Dann werden sie unverändert d. h. ohne Abänderung der Grundaussagen (Ziffer 4) auf alle Teile der Physik erweitert.

## 2. Definitionen von Größenarten, Rechnen mit Größenarten.

Wir gehen jetzt über vom Rechnen mit bestimmten „Größen“ (z. B. einer bestimmten Länge, einer bestimmten Zeit, einer bestimmten Geschwindigkeit) zum Rechnen mit „Größenarten“ (z. B. Länge, Zeit, Geschwindigkeit, also einer gewissen Sorte von physikalischen Begriffen) und definieren, was unter dem Produkt oder dem Quotienten zweier „Größenarten“ verstanden werden soll. Unser Ausgangspunkt ist folgender: Eine „Größe“ (benannte Größe) läßt sich in ein Verhältnis setzen zu einer Größe gleicher Art (gleicher Benennung). Die Verhältniszahl ist eine reine (unbenannte) Zahl  $\lambda$ . Jede Größe läßt sich als das  $\lambda$ -fache einer willkürlich gewählten Größe gleicher Art ansehen, die man als Einheit wählen kann. Als „Messung“ wollen wir mit Ausschließlichkeit nur die Bestimmung einer solchen unbenannten Verhältniszahl bezeichnen<sup>2</sup>.

Um zum Rechnen mit „Größenarten“ zu gelangen, gehen wir aus von zwei verschiedenen „Größen“ gleicher Größenart (z. B. 2 Energien)  $a$  und  $a'$  und zwei Größen einer anderen Größenart (z. B. zwei Zeiten)  $b$  und  $b'$ . Dabei soll sein  $a' = \lambda a$  und  $b' = \mu b$ , wobei  $\lambda$  und  $\mu$  Maßzahlen (reine unbenannte Zahlen) sind.

Wir betrachten ein Paar von Größen  $a$  und  $b$  (verschiedener oder auch gleicher Größenart). Es läßt sich nun eine neue Größe  $(a, b)$  als Funktion von  $a$  und  $b$  erklären durch die Forderung, daß immer  $(a', b') = \lambda \mu \cdot (a, b)$  gelten soll. Wenn dies erfüllt ist, nennen wir  $(a, b)$  Produkt aus  $a$  und  $b$  und schreiben dafür künftig  $a \cdot b$ . Für die „Größenart“ von  $a \cdot b$  kann ein neuer Name eingeführt werden (z. B. „Wirkung“, wenn die Größenarten von  $a$  und  $b$  „Energie“ und „Zeit“ sind).

<sup>1</sup> Selbstverständlich erfolgt die Bildung der physikalischen Begriffe in Anpassung an die Naturerfahrung.

<sup>2</sup> Wir schließen also ausdrücklich das „unechte“ Messen aus, wie es z. B. in dem Satz gemeint ist: „Ein elektrischer Strom kann gemessen werden durch das mechanische Drehmoment, das eine stromdurchflossene Spule in einem homogenen Magnetfeld erleidet“ usw.

Für die Größenart von  $a$  oder  $a'$  schreiben wir  $A$  und analog  $B$  für die Größenart von  $b$  und  $b'$ . Die Größenart von  $a \cdot b$  soll dann mit  $A \cdot B$  bezeichnet werden.

Wir betrachten wieder das Paar von Größen  $a$  und  $b$ . Es läßt sich eine weitere Größe  $\{a, b\}$  als Funktion von  $a$  und  $b$  erklären durch die Forderung, daß immer  $\mu \{a', b'\} = \lambda \{a, b\}$  gelten soll. Wir nennen  $\{a, b\}$  Quotient aus  $a$  und  $b$  und schreiben dafür künftig  $a:b$  oder  $a/b$ . Dabei ist natürlich  $b, b' \neq 0$  vorausgesetzt. Für die „Größenart“ von  $a/b$  kann wieder ein neuer Name eingeführt werden (z. B. „Leistung“). Sie soll mit  $A/B$  (s. unten) bezeichnet werden.

Auf Grund dieser Definitionen können wir vom Rechnen mit Größen (bezeichnet mit kleinen Buchstaben), mit denen wir bisher gerechnet haben, zu einem *Rechnen mit Größenarten* (bezeichnet mit großen Buchstaben) übergehen, indem wir die obigen Gleichungen ohne Rücksicht auf die Zahlenfaktoren  $\lambda$  und  $\mu$  betrachten also Aussagen machen, die mod  $\lambda$  und mod  $\mu$  gelten. Die Größenarten können daher aufgefaßt werden als *allgemeine* (verschieden benannte) Größen. Wir haben so erklärt, was unter der Multiplikation und Division einer Größenart mit einer anderen verstanden werden soll. Die Größenart der reinen Zahlen, die aus  $A/A$  erhalten werden kann, bezeichnen wir mit (1).

Statt der benannten Größen  $a, b, c$  können wir auch reine Zahlen bzw. die Größenart der reinen Zahlen zulassen. Die Bedeutung der Größenart  $C^{-1} = (1)/C$  ist dann in analoger Weise erklärt.

Auf Grund dieser Definitionen und Erklärungen<sup>1</sup> kann man sagen: Die Größenart Geschwindigkeit  $v$  läßt sich definieren als der Quotient aus der Größenart Länge  $l$  dividiert durch die Größenart Zeit  $t$  oder auch die Größenart Länge = Größenart Geschwindigkeit mal Größenart Zeit. In diesem Sinne sollen sämtliche Gleichungen in Ziffer 4 und in Tabelle 1 Spalte 2 verstanden werden.

Gewisse andere Operationen, die es für Zahlen gibt, z. B. das Logarithmieren, lassen sich in analoger Weise für Größen und Größenarten *nicht* erklären, weil diese Operation bei Größen keinen Sinn hat [z. B. kann man von der Länge eines Tisches keinen Logarithmus bilden. Wohl aber kann man die „Länge“ eines Tisches multiplizieren mit der Länge in einer dazu senkrechten Länge („Breite“) und erhält dann die „Fläche“ des Tisches].

### 3. Gedankengang.

Zunächst soll der Gedankengang der nachfolgenden Überlegungen skizziert werden. Die Grundaussagen, die für das Rechnen mit benannten Größen und ihrer Verallgemeinerung, den Größenarten, gelten, werden, wie erwähnt, *zunächst nur* unter Heranziehung der Größenarten der *Mechanik* (Tabelle 1a, b, c, Spalte 2) aufgestellt, weil sich bei diesen alle Physiker über die Verknüpfungen einig sind. Es erweist sich, daß sie identisch sind mit dem vollständigen Axiomensystem einer sog. freien Abelschen Gruppe. Dies ist eine *Feststellung*, nicht etwa ein Postulat. Hierbei gelangt man in Übereinstimmung mit der Ansicht aller Physiker für Größenarten der Mechanik zu einer Produktdarstellung mit durchweg *ganzzahligen* Exponenten.

<sup>1</sup> Der Sinn der Worte Produkt, Quotient, Multiplizieren, Dividieren, der sich ursprünglich nur auf das Rechnen mit reinen (unbenannten) Zahlen bezieht, wurde dadurch erweitert auf das Rechnen mit *allgemeinen benannten Größen*.



Dann wird folgende Forderung aufgestellt. Bei Hinzunahme (Einbeziehen) von Größenarten außerhalb der Mechanik, z. B. aus Elektrizität, Magnetismus u. dgl., sollen die *Grundaussagen* — falls möglich — unverändert *aufrechterhalten* werden, *einschließlich* der *Ganzzahligkeitsforderung*, die darin enthalten ist. Es wird gezeigt: Das ist *möglich*. Diese Aussage weicht ab von der bisherigen Meinung vieler Physiker. Die Gesamtheit der Grundaussagen (das Axiomensystem) einschließlich der Forderung ganzzahliger Exponenten braucht nicht und soll daher auch nicht abgeändert werden, es sind auch *keine Zusatzvereinbarungen* erforderlich, die willkürlich getroffen werden könnten oder müßten.

Auf Grund der Gültigkeit des Axiomensystems wird sich ein bestimmter mathematischer Satz aus der Gruppentheorie über Basissysteme auf Größenarten anwenden lassen (Ziffer 9). Dieser Satz und seine Anwendung auf Größenarten ist die wichtigste Grundlage der vorliegenden Arbeit.

#### 4. Grundaussagen für die Verknüpfung verschiedener Größenarten.

Für das Rechnen mit verschieden benannten „physikalischen Größen“ und ihrer Verallgemeinerung, den physikalischen „Größenarten“ gelten folgende Grundaussagen:

1.  $A \cdot B = C$ , d. h. zu zwei Größenarten *existiert* stets eine dritte, für die gilt  $A \cdot B = C$ . (Beispiel: Geschwindigkeit  $\cdot$  Zeit = Länge.)

2.  $A \cdot (1) = A$ . Es *existiert* eine Größenart, die bei der Multiplikation mit irgendeiner Größenart  $A$  wieder die gleiche Größenart  $A$  ergibt. Wir nennen sie die Größenart der unbenannten Zahlen und bezeichnen sie mit  $(1)$ . Ihr gehören z. B. an: Teilchenzahl, Nutzeffekt, Brechungsindex, Winkel u. a. (Beispiel: Energie  $\cdot$  Nutzeffekt = Energie.)

3.  $A \cdot A^{-1} = (1)$ . Zu jeder Größenart  $A$  existiert eine reziproke  $A^{-1}$ , für die gilt  $A \cdot A^{-1} = (1)$ . [Beispiel: Frequenz  $\cdot$  Zeit = Zahl oder (Teilchenzahl : Fläche)  $\cdot$  Fläche = Teilchenzahl.]

4.  $A \cdot (B \cdot D) = (A \cdot B) \cdot D$  (assoziative Eigenschaft). (Beispiel: Wir wählen Länge  $\cdot$  Kraft  $\cdot$  Zeit, dann ist Länge  $\cdot$  Impuls = Energie  $\cdot$  Zeit.)

Unter Benutzung von 3. und 2. kann aus 1. gefolgert werden  $A = C \cdot B^{-1}$  und  $B = A^{-1} \cdot C$ .

5.  $A \cdot B = B \cdot A$  (kommutative Eigenschaft). (Beispiel: Geschwindigkeit  $\cdot$  Zeit = Zeit  $\cdot$  Geschwindigkeit.)

6. Für alle  $A \neq (1)$  und für alle Faktorenanzahlen  $m$  gilt  $A \cdot A \cdot A \cdot A \dots \neq (1)$ .

7. Die aus unendlich vielen Größenarten bestehende Gesamtheit besitzt ein *endliches* Erzeugendensystem, d. h. es gibt *endlich* viele Elemente  $C_p, C_q, \dots, C_r$ , so daß *jedes* Element  $X$  sich in die Form

$$X = C_p^{\alpha_p} C_q^{\alpha_q} \dots C_r^{\alpha_r}$$

bringen läßt mit *ganzzahligen*  $z_i$ . Eindeutigkeit dieser Produktdarstellung ist *nicht* vorausgesetzt<sup>1</sup>. Die  $C_1, \dots, C_r$  nennt man „Erzeugende“ der Gesamtheit. Ihre Anzahl werde mit  $N$  bezeichnet.

Eine Gesamtheit von Elementen  $A, B, C, D \dots$  (speziell z. B. Größenarten), für welche die Grundaussagen 1 bis 4 erfüllt sind, bildet eine „Gruppe“<sup>2</sup> (in bezug auf die Multiplikation als Verknüpfung im Sinne der Mathematik. Wenn die Grundaussagen 1 bis 5 erfüllt sind, bildet sie eine „kommutative“ oder „ABELsche Gruppe“. Wenn auch Aussage 6 erfüllt ist, heißt die Gruppe „torsionsfrei“<sup>3</sup>. Wenn die Aussagen 1 bis 7 erfüllt sind, bilden sie eine „freie (ABELsche) Gruppe“<sup>4</sup>. 1 bis 7 bildet das *vollständige* Axiomensystem für eine solche Gruppe.

### 5. Definition und Existenz eines Basissystems.

Eine solche Gruppe (und damit auch die Gesamtheit aller Größenarten) besitzt ein „Basissystem“. Man versteht darunter eine *Auswahl* von  $n$ -Elementen (Größenarten) ( $n \leq N$ ), aus den  $C_i$  gekennzeichnet durch die Eigenschaft, daß sich *jedes* Element der Gruppe in der Form

$$X = B_1^{z_1} \dots B_n^{z_n}$$

*eindeutig* mit *ganzzahligen*  $z_i$  darstellen läßt. Wir bezeichnen diese Auswahl aus den  $C_i$  mit  $B_i$ . Die *Eindeutigkeit* tritt genau dann ein, wenn

<sup>1</sup> Man kann die Grundaussage 7 auch aufrechterhalten, wenn bei einer anderen Betrachtungsweise auf Grundaussage 5 verzichtet werden wird (z. B.  $r \times s = -s \times r$ ). Dann gelten auch Produkte mit verschiedener Reihenfolge als verschieden. In der vorliegenden Arbeit ist davon noch nicht die Rede (vgl. jedoch Hinweis in Ziffer 17).

<sup>2</sup> HECKE, E.: Theorie der algebraischen Zahlen, Kap. II. Leipzig 1923.

<sup>3</sup> Es ist also nicht wie bei einer Drehungsgruppe, wo man bei  $m$ -facher Drehung um den Winkel  $2\pi/m$  zur Identität gelangt, wo für beliebiges ganzzahliges  $i$  also  $A^m + i = A^i$  ist.

<sup>4</sup> „Frei“ heißt eine nicht-ABELsche oder ABELSche Gruppe mit endlich vielen Erzeugenden, wenn sich jedes Element  $X$  *eindeutig* in die Gestalt

$$X = C_1^{z_1} C_2^{z_2} \dots C_n^{z_n}$$

bringen läßt, deshalb, weil zwischen den  $C_i$  keine Relationen bestehen. Bei dieser Darstellung gelten (bei nicht-ABELschen Gruppen) andere Reihenfolge der  $C_i$  als verschieden.

Bei ABELSchen Gruppen mit endlich vielen Erzeugenden, die so beschaffen sind, daß sich jedes Element  $C$  *eindeutig* in die Gestalt

$$X = B_1^{z_1} B_2^{z_2} \dots B_n^{z_n}$$

bringen läßt, spricht man von einer freien ABELSchen Gruppe aus *unabhängigen* Erzeugenden. Die Reihenfolge spielt dabei keine Rolle. Die  $B_i$  sind eine Basis, weil zwischen ihnen keine Relationen bestehen. Ebenso wie bei Zahlen bedeutet  $B^\alpha$  so viel wie  $B \cdot B \cdot B \dots B$  mit der Faktorenanzahl  $\alpha$ , wenn  $\alpha > 0$ , und so viel wie  $1/B^\alpha$ , wenn  $\alpha < 0$ , und schließlich ist  $B^0 = 1$ . Mit einer solchen Gruppe haben wir es bei den Größenarten zu tun.

keines unter den  $C_i$  durch die übrigen ausgedrückt werden kann. Es handelt sich dann um „unabhängige Erzeugende“, deren Anzahl mit  $n$  bezeichnet wird. Wenn im folgenden von einer „Basis“ gesprochen wird, so ist stets ein „Basissystem der ganzen Gruppe“ gemeint. Die Elemente einer Basis werden von nun an mit  $B_i$  bezeichnet.

Bei Anwendungen auf Größenarten nennt man die  $B_i$  „Grundgrößenarten“, die Produkte aus den  $B_i$  wollen wir „Dimensionsprodukte“ nennen und die  $x_i$  „Dimensionen relativ zu den Grundgrößenarten  $B_i$ “.

Es gilt der mathematische Lehrsatz: „Eine Gruppe, die den Axiomen 1 bis 7 genügt, besitzt *mindestens eine* Basis  $B_1 \dots B_n$ ; dabei ist  $n \leq N$ .“

Ferner gilt: Für  $n=1$  gibt es genau zwei Basen, nämlich  $B_1$  und  $B_1^{-1}$ . Für  $n > 1$  gibt es unendlich viele *gleichwertige* Basissysteme (siehe Ziffer 8).

Ein Basissystem verhält sich zu einer Gruppe gerade so, wie ein System von  $n$  linear unabhängigen Grundvektoren zu einem  $n$ -dimensionalen Punktgitter. Zwar werden die Größenarten multiplikativ verknüpft, jedoch die Dimensionen (vgl. Ziffer 5), ebenso wie die Vektoren eines Punktgitters additiv. (Näheres siehe Ziffer 9.)

Die Anzahl  $n$  der Basiselemente pflegt man den „Rang“, gelegentlich auch die „Dimension“ der Gruppe zu nennen.

Unter einer *Untergruppe* versteht man eine Auswahl von Elementen der Gruppe, für deren Verknüpfung auch alle Axiome der ganzen Gruppe gelten. Jede Gesamtheit von Elementen, die aus einem Teil der  $n$  Basiselemente erzeugt wird, ist ein (spezielles) Beispiel einer solchen Untergruppe.

## 6. Die Größenarten als freie ABELSche Gruppe.

In Tabelle 1 sind die Verknüpfungen zwischen den physikalischen Begriffen zusammengestellt. Keine der dortigen Gleichungen dürfte den Widerspruch eines Physikers finden.

An Hand der Tabelle 1 kann man sich davon überzeugen, daß alle Verknüpfungen zwischen verschiedenen Größenarten den in Ziffer 4 formulierten Grundaussagen tatsächlich genügen.

Alle Gleichungen in Spalte 2 sind Gleichungen zwischen Größenarten im Sinne von Ziffer 2. Durch *keine* dieser Gleichungen wird, wie schon betont, ein Naturgesetz ausgesprochen. Es handelt sich vielmehr *ausschließlich* um definitorische Verknüpfungen zwischen den Begriffen. Naturgesetze werden mit Hilfe der vorher definierten Begriffe ausgesprochen, dürfen aber in den Definitionsgleichungen der Begriffe *nicht* vorkommen. Die Ausdrucksweise „definitorische Verknüpfung“ ist gewählt, weil durch  $A \cdot B = C$  entweder  $A$  durch  $B$  und  $C$ , oder  $B$  durch  $A$  und  $C$ , oder  $C$  durch  $A$  und  $B$  definiert werden kann. Keine dieser drei Möglichkeiten ist vor der anderen ausgezeichnet.

Tabelle 1. Größenarten und ihre Verknüpfungen.

Größenart und Bezeichnung	Verknüpfungs- gleichung	Anzahl der neuen Zeichen	Dimensions- produkt	Rich- tungs- charakter
a) Geometrie (Vektorraum).				
Länge (Fahrstrahl) $l$			$l$	$v$
Fläche (orientiert) $f$	$f = l \times l$	2	$l^2$	$p \cdot v$
Volumen (aus Dreiein) $\text{vol}$	$\text{vol} = f \cdot l$	1	$l^3$	$p -$
Winkel ( $\varphi$ )	$l = (\varphi) \times l$	1	(1)	$p \cdot v$
b) Kinematik				
Zeit $t$			$t$	—
Geschwindigkeit $v$	$l = v \cdot t$	2	$l t^{-1}$	$v$
Beschleunigung $b$	$v = b \cdot t$	1	$l t^{-2}$	$t$
Geschwindigkeitspotential $\Phi_v$	$\Phi_v = v \cdot l$	1	$l^2 t^{-1}$	—
Frequenz $\nu$	$(1) = \nu \cdot t$	1	$t^{-1}$	—
Winkelgeschwindigkeit $\omega$	$(\varphi) = \omega \cdot t$	1	$t^{-1}$	$p \cdot v$
Winkelbeschleunigung $\dot{\omega}$	$\omega = \dot{\omega} \cdot t$	1	$t^{-2}$	$p \cdot v$
	$v = \omega \times l$	0		
c) Mechanik (ohne Gravitation).				
Energie $E$			$E$	—
Impuls $p$	$E = p \cdot v$	2	$l^{-1} t E$	$t$
Kraft $\mathfrak{K}$	$p = \mathfrak{K} \cdot t$	1	$l^{-1} E$	$t$
Träge Masse $m_{tr}$	$v = m_{tr} \cdot v$	1	$l^{-2} l^2 E$	—
Wirkung $S$	$S = E \cdot t$	1	$t E$	—
Leistung $N$	$E = N \cdot t$	1	$t^{-1} E$	—
Drehmoment $\mathfrak{M}$	$\mathfrak{M} = l \times \mathfrak{K}$	1	$E$	$p \cdot v$
Drehimpuls $\mathfrak{N}$	$\mathfrak{N} = l \times p$	1	$t E$	$p \cdot v$
Trägheitsmoment $J$	$\mathfrak{N} = J \cdot \dot{\omega}$	1	$t^2 E$	$T$
Dichte $\varrho_0$	$m_{tr} = \varrho \cdot \text{vol}$	1	$l^{-5} l^2 E$	$p -$
Normaldruck $p$	$\mathfrak{N} = p \cdot f$	1	$l^{-3} E$	$p \cdot t$
Energiedichte $w$	$E = w \cdot \text{vol}$	1	$l^{-3} E$	$p -$
Energiestrom $\dot{E}$	$E = \dot{E} \cdot t$	1	$t^{-1} E$	—
Energiestromdichte $\mathfrak{E}$	$\dot{E} = \mathfrak{E} \cdot f$	1	$l^{-2} t^{-1} E$	$p \cdot v$
	$E = \mathfrak{K} \cdot l$	0		
	$E = p \cdot \text{vol}$	0		
	$E = \mathfrak{M} \cdot (\varphi)$	0		
	$S = p \cdot l$	0		
	$N = \mathfrak{K} \cdot v$	0		
	$\mathfrak{N} = \mathfrak{M} \cdot t$	0		
	$\mathfrak{N} = J \cdot \dot{\omega}$	0		
d) Elektrizität				
Elektrische Ladung <sup>1</sup> $Q$			$Q$	—
Elektrische Spannung $U$	$E = Q \cdot U$	2	$E Q^{-1}$	—
Elektrisches Moment $m_e$	$m_e = Q \cdot l$	1	$l Q$	$v$
Elektrische Verschiebung <sup>2</sup> $\mathfrak{D}$	$Q = \mathfrak{D} \cdot f$	1	$l^{-2} Q$	$p \cdot v$
Elektrische Raumladungsdichte $\varrho_e$	$Q = \varrho_0 \cdot \text{vol}$	1	$l^{-3} Q$	$p -$

<sup>1</sup> Elektrische Ladung  $Q$  und elektrischer Influenzfluß  $\Psi$  sind die gleiche Größenart.

<sup>2</sup> Elektrische Verschiebung  $\mathfrak{D}$  und Flächendichte der elektrischen Ladung sind die gleiche Größenart.



Tabelle 1. (Fortsetzung.)

Größenart und Bezeichnung	Verknüpfungs- gleichung	Anzahl der neuen Zeichen	Dimensions- produkt	Rich- tungs- charakter
Elektrische Stromstärke $I$ . . .	$Q = I \cdot t$	1	$t^{-1} Q$	—
Elektrische Stromlänge $\mathfrak{L}$ . . .	$\mathfrak{L} = I \cdot l$	1	$l t^{-1} Q$	$v$
Stromdichte $j$ . . . . .	$I = j \cdot f$	1	$l^{-2} t^{-1} Q$	$p v$
Elektrischer Spannungsstoß $S_e$ . . .	$S_e = U \cdot t$	1	$t E Q^{-1}$	—
Elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}$ . . . .	$U = \mathfrak{E} \cdot l$	1	$l^{-1} E Q^{-1}$	$v$
Kapazität $C$ . . . . .	$Q = C \cdot U$	1	$E^{-1} Q^2$	—
Influenzkonstante $\epsilon_0$ . . . . .	$\mathfrak{D} = \epsilon_0 \mathfrak{E}$	1	$l^{-1} E^{-1} Q^2$	$p$ —
Elektrischer Widerstand $R$ . . .	$U = R \cdot I$	1	$t E Q^{-2}$	—
Elektrischer Leitwert $G$ . . . .	$I = G \cdot U$	1	$t^{-1} E^{-1} Q^2$	—
Elektrische Leitfähigkeit $\kappa$ . . .	$j = \kappa \cdot \mathfrak{E}$	1	$l^{-1} t^{-1} E^{-1} Q^2$	$p$ —
Spezifische Ladung $(e/m_{tr})$ . . .	$Q = (e/m_{tr}) m_{tr}$	1	$l^2 t^{-2} E^{-1} Q$	—
Selbstinduktion $L$ . . . . .	$S_e = L \cdot I$	1	$t^2 E Q^{-2}$	—
	$\mathfrak{K} = Q \cdot \mathfrak{E}$	0		
	$\mathfrak{D} = j \cdot t$	0		
	$j = \varrho \cdot v$	0		
	$\mathfrak{E} = j \cdot \text{vol}$	0		
	$\mathfrak{E} = Q \cdot v$	0		
	$m_e = \mathfrak{D} \cdot \text{vol}$	0		
	$m_e = \mathfrak{E} \cdot t$	0		
	$\mathfrak{H} = m_e \cdot \mathfrak{E}$	0		
	$w = \mathfrak{D} \cdot \mathfrak{E}$	0		
	$S = Q \cdot S_e$	0		
e) Magnetismus				
Magnetische Polstärke <sup>1</sup> $P$			$P$	—
Magnetische Spannung $V$ . . .	$E = P \cdot l$	2	$E P^{-1}$	—
Magnetisches Moment $m_m$ . . .	$m_m = P \cdot l$	1	$l P$	$v$
Magnetische Induktion <sup>2</sup> $\mathfrak{B}$ . . .	$P = \mathfrak{B} \cdot f$	1	$l^{-2} P$	$p v$
Magnetische Volumendichte $\varrho_m$ . .	$P = \varrho_m \cdot \text{vol}$	1	$l^{-3} P$	$p$ —
Magnetische Induktionsfluß- änderung („Strom“) $I_m$ . . .	$P = I_m \cdot l$	1	$t^{-1} P$	—
Magnetische Stromlänge $\mathfrak{L}_m$ . . .	$\mathfrak{L}_m = I_m \cdot l$	1	$l t^{-1} P$	$v$
Magnetische Stromdichte $(\mathfrak{B}) j_m$ . .	$I_m = j_m \cdot f$	1	$l^{-2} t^{-1} P$	$p v$
Magnetischer Spannungsstoß $S_m$ . .	$S_m = V \cdot t$	1	$t E P^{-1}$	—
Magnetische Feldstärke $\mathfrak{H}$ . . .	$V = \mathfrak{H} \cdot l$	1	$l^{-1} E P^{-1}$	$v$
Magnetische Kapazität <sup>3</sup> $C_m$ . . .	$P = C_m \cdot V$	1	$E^{-1} P^2$	—
Induktionskonstante $\mu_0$ . . . .	$\mathfrak{B} = \mu_0 \cdot \mathfrak{H}$	1	$l^{-1} E^{-1} P^2$	$p$ —
	$\mathfrak{K} = P \cdot \mathfrak{H}$	0		
	$\mathfrak{B} = j_m \cdot t$	0		
	$j_m = \varrho_m \cdot v$	0		
	$\mathfrak{E}_m = j_m \cdot \text{vol}$	0		
	$\mathfrak{E}_m = P \cdot v$	0		
	$m_m = \mathfrak{B} \cdot \text{vol}$	0		

<sup>1</sup> Magnetische Polstärke  $P$  und magnetischer Induktionsfluß  $\Phi$  quer durch einen Stabmagneten sind die gleiche Größenart.

<sup>2</sup> Magnetische Induktion  $\mathfrak{B}$  und Flächendichte der magnetischen Polstärke sind die gleiche Größenart.

<sup>3</sup> Das Reziproke der magnetischen Kapazität wird in der Elektrotechnik „magnetischer Widerstand“ genannt. Dieser ist aber *nicht* das magnetische Analogon des elektrischen Widerstandes.

Tabelle 1. (Fortsetzung.)

Großenart und Bezeichnung	Verknüpfungs- gleichung	Anzahl der benutzten Zeichen	Dimensions- produkt	Rich- tungs- charakter
	$m_m = \mathfrak{G}_m \cdot t$	0		
	$\mathfrak{M} = m_m \times \mathfrak{H}$	0		
	$w = \mathfrak{B} \cdot \mathfrak{H}$	0		
	$S = P \cdot S_m$			
Elektromagnetische Verkettung $\gamma$	$P = \gamma \cdot S_e$	1	$l^{-1} E^{-1} Q P$	—
Elektromagnetische Strahlungs- größe $\mathfrak{Q}$	$\mathfrak{Q} = \mathfrak{E} \cdot \mathfrak{H}$	1	$l^{-2} E^2 Q^{-1} P^{-1}$	$\phi$
Elektromagnetische Mengen- produktion $H_{em}$	$H_{em} = Q \cdot P$	1	$Q P$	—
Elektromagnetischer Wellen- widerstand $Z$	$\mathfrak{E} = Z \cdot \mathfrak{H}$	1	$Q^{-1} P$	
	$Q = \gamma \cdot S_m$	0		
	$I_m = \gamma \cdot U$	0		
	$I = \gamma \cdot V$	0		
	$H_{em} = \gamma \cdot S$	0		
	$\mathfrak{S} = \gamma \cdot \mathfrak{Q}$	0		
	$P = Z \cdot Q$	0		
f) Gravitation				
Schwere Masse („Gravitations- ladung“) $m_s$			$m_s$	—
Gravitationspotential $\Phi_s$	$E = m_s \cdot \Phi_s$	2	$E m_s^{-1}$	—
Gravitationsfeldstärke $\mathfrak{G}$	$\mathfrak{G} = m_s \cdot \mathfrak{G}$	1	$l^{-1} E m_s^{-1}$	$v$
Flächendichte der Masse $F_s$	$m_s = F_s \cdot l$	1	$l^{-2} m_s$	$\phi v$
Gravitationskonstante $\gamma_s$	$\mathfrak{G} = \gamma_s \cdot F_s$	1	$l E m_s^{-1}$	$\phi v$
	$\Phi_s = \mathfrak{G} \cdot l$	0		
g) Wärme				
Temperatur $T$			$T$	—
Wärmekapazität $C_\theta$	$E = C_\theta \cdot T$	2	$E T^{-1}$	—
Spezifische Wärme $c$	$C_\theta = c \cdot m_s$	1	$E T^{-1} m_s^{-1}$	—
Temperaturgradient $\frac{\partial T}{\partial l}$	$T = \frac{\partial T}{\partial l} \cdot l$	1	$l^{-1} T$	$v$
Wärmeleitfähigkeit $\lambda$	$\mathfrak{Q} = \lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial l}$	1	$l^{-1} l^{-1} E T^{-1}$	$\phi$

Gleichungen, neben denen in Spalte 3 die Zahl 0 steht, sind selbstverständliche Folgerungen aus vorher vorkommenden Gleichungen.

Gleichungen, neben denen in Spalte 3 die Zahl 1 steht, sind *Definitionsgleichungen* für eine Größenart und zwar diejenige, welche in Spalte 1 angegeben ist.

Gleichungen, neben denen in Spalte 3 die Zahl 2 steht, machen die Einführung einer *Grundgrößenart* notwendig.

Bei der Betrachtung der Tabelle beschränken wir uns zunächst auf die Abschnitte a), b), c), also auf die Größenarten der Mechanik. Dann überzeugen wir uns anschließend, daß die gleichen Aussagen unverändert auch für die übrigen

Abschnitte der Tabelle gelten. Die Gleichungen in Spalte 2 haben sämtlich die Form  $A \cdot B = C$  oder  $A \cdot B = (1)$  oder  $A \cdot (1) = A \uparrow$  (Grundaussage 1, 2, 3). Da mindestens *eine* Größenart bereits eingeführt sein muß bevor man mit Hilfe von  $A \cdot B = C$  weiterdefinieren kann, etwa durch  $A \cdot A = B$  (usw.), ist klar, daß es eine oder mehrere Größenarten geben muß, die bereits definiert sein müssen, bevor man mit Hilfe von Schritten der Art  $A \cdot B = C$  weiterdefinieren kann. Wenn es gerade  $n$  Größenarten gibt, die nicht mit Hilfe der Grundaussage 1 und der Grundaussage 3 aus bereits definierten abgeleitet werden können, so besitzt die Gruppe  $n$  *unabhängige* Erzeugende, also eine Basis, die aus  $n$  Elementen besteht ( $n$  Grundgrößenarten).

Grundaussage 4 ist für Größenarten ohne weiteres klar. Grundaussage 5 muß besonders beachtet werden. Wir erhalten die freie ABELSche Gruppe nur, wenn wir das Wort „Größenart“ so *definieren*, daß Kraft · Weg und Weg · Kraft die gleiche Größenart sind. Wir berücksichtigen also nur die darin enthaltenen Faktoren ohne Beachtung der Reihenfolge. Was wir als Größenart definieren, macht also keinen Unterschied zwischen Arbeit und Drehmoment<sup>1</sup>.

Es läßt sich keine Größenart angeben, die  $A^{m+i} = A^i$  ist (Grundaussage 6). Daß die Gruppe der Größenarten nur endlich viele Erzeugende benötigt (Grundaussage 7) wird der Erfahrung entnommen. Die Gültigkeit der Grundaussagen (Axiome) ist damit für Größenarten der Mechanik (Tabelle 1a, b, c) festgestellt. Auf diesem Teilgebiet stimmen die Ansichten aller Physiker mit den in dieser Arbeit gemachten Aussagen vollkommen überein.

Wenn man nun auch Tabelle 1d–g betrachtet, erkennt man, daß – genau wie in Tabelle 1a, b, c – alle Begriffe durch Gleichungen der Form  $A \cdot B = C$  verknüpft werden. In jedem neuen Unterabschnitt d bis g wird *ein* neues *unabhängiges* Element erforderlich. Es besteht daher keine Veranlassung, Abänderungen des Axiomensystems in Betracht zu ziehen. Dies weicht von der bisherigen Ansicht vieler Physiker ab. Durch Tabelle 1 ist die Gültigkeit des Axiomensystems für *alle* Größenarten erwiesen. *Alle Größenarten*, also nicht nur die der Mechanik, bilden eine *freie ABELSche Gruppe*. Daher können mathematische Sätze (Ziffer 8), die für solche Gruppen gelten, auf Größenarten, die *Begriffe* ohne Zahlenwert sind, angewendet werden.

### 7. Basissysteme für die Gruppe der Größenarten.

Unsere nächste Aufgabe ist die Bestimmung der *Anzahl*  $n$  der erforderlichen Basiselemente und Angabe *eines* Basissystems für die Größenarten.

Unter den Gleichungen von der Form  $A \cdot B = C$  in Tabelle 1, Spalte 2, müssen wir, wie schon in Ziffer 6 erwähnt, *drei* Arten von Gleichungen

† Diese Gleichungen, die der Grundaussage 1, 2, 3 entsprechen, kann man in der Form  $A \cdot B = C$  zusammenfassen, wenn man für  $A$  oder  $B$  oder  $C$  ausdrücklich auch (1) zuläßt. In diesem Sinn ist im folgenden stets nur  $A \cdot B = C$  geschrieben.

<sup>1</sup> In späteren Betrachtungen werden wir Arbeit und Drehmoment als verschiedene „Richtungsgrößenarten“ unterscheiden. Für deren Verknüpfung gilt das kommutative Gesetz nicht mehr allgemein (bei „Größen“ nur für den Betrag, nicht mehr für das Vorzeichen).

unterscheiden. Insbesondere gibt es „selbstverständliche“ Gleichungen, in denen lauter bereits definierte Größenarten vorkommen, also *0 neue* Größenarten (vgl. Spalte 3). Man könnte sie weglassen oder ihre Anzahl vermehren, ohne daß dadurch weniger oder mehr ausgesagt würde. Sie sind daher für die weitere Betrachtung auszuschalten.

Die Anzahl  $n$  der Basiselemente erhalten wir, indem wir die Anzahl  $G$  der verbleibenden Gleichungen von der Anzahl  $Z$  der darin vorkommenden Zeichen (Größenarten) abziehen. Es gilt<sup>1</sup> also

$$n = Z - G.$$

Zum Beweis überlegen wir folgendes: Durch Hinzufügen von Gleichungen, in denen *eine neue* Größenart vorkommt und *zwei*, die schon vorher definiert sind (*normale Definitionsgleichungen*), wird die Anzahl der Basiselemente  $n$  nicht vermehrt, denn  $Z$  und  $G$  wachsen um 1. Gleichungen, in denen *zwei neue* Größenarten und nur *eine* bereits vorgekommene, also schon definierte Größenart, enthalten sind, stehen in den Abschnitten a bis g der Tabelle 1 jeweils in der ersten Zeile. Beim Hinzufügen jeder solchen Gleichung wächst  $Z$  um 2,  $G$  um 1. Basiselemente sind also solche, die *nicht* definiert werden können aus  $A \cdot B = C$ , wo zwei davon in den vorausgehenden Gleichungen schon vorgekommen sind. *Eine* davon ist vielmehr als *Grundgrößenart* einzuführen.

Wir wählen *von den beiden* in der jeweils ersten Zeile des Abschnitts a bis g der Tabelle 1 erstmalig vorkommenden Größenarten *willkürlich* die eine und erhalten so ein Basissystem. Für die Gesamtheit der heute bekannten Größenarten bilden also die folgenden ein *Basis-system*: Länge, Zeit, Energie, elektrische Ladung, magnetischer Fluß, schwere Masse und Temperatur<sup>2</sup>.

Wir hätten genau so gut den anderen Faktor wählen können und hätten dann das folgende Basissystem erhalten: Länge, Geschwindigkeit, Impuls, elektrische Spannung, magnetische Spannung, Gravitationspotential und Wärmekapazität. Welche Größenarten in das Basissystem gelangen, hängt auch noch von der Reihenfolge ab, in der die Verknüpfungsgleichungen in Tabelle 1 aufgeführt sind.

Die Bedingung, wann  $n$  voneinander *unabhängige*, sonst aber beliebige Elemente auch eine Basis bilden *und wann nicht*, wird in Ziffer 8 behandelt werden.

<sup>1</sup> Diese Beziehung wird nicht gestört, wenn die *gleiche* Größenart in zwei Definitionsgleichungen mit zwei verschiedenen Bezeichnungen eingeführt wird, weil dadurch sowohl  $Z$  als auch  $G$  um 2 zunimmt, oder wenn eine Größenart in zwei oder mehr „Richtungsgrößenarten“ *aufgespalten* wird (Ziffer 17), von denen etwa die eine ein Skalar, die andere ein Vektor oder Pseudovektor ist (Beispiel: Arbeit und Drehmoment oder Zahl und Winkel).

<sup>2</sup> Es sei darauf hingewiesen, daß in diesem in Tabelle 1, Spalte 4 gebrauchten Basissystem allein die Länge (Fahrstrahl) ein Vektor ist, während *alle übrigen Skalare* sind.



Sobald die Definitionsgleichungen der Tabelle 1a bis g niedergeschrieben und anerkannt sind, liegt die Anzahl der darin enthaltenen *Basiselemente* eindeutig fest. Im Abschnitt a kommen nur Größenarten vor, die zur Geometrie gehören. Dafür ist *ein* Basiselement erforderlich. Bei Hinzunahme der Kinematik benötigt man zwei, bei Hinzunahme der Mechanik (ohne Gravitation) drei Basiselemente, bei Hinzunahme der Elektrizität vier, des Magnetismus fünf, der Gravitation sechs, der Wärme sieben.

Die in Tabelle 2 vorkommenden Größenarten bilden also eine *Gruppe*, deren *Basis* aus 7 *Basiselementen* besteht.

Die zu Tabelle 1a bis c oder Tabelle 1a bis e gehörenden Größenarten bilden Untergruppen der gesamten Gruppe.

Neue Gebiete, z. B. auch Einbeziehung der physiologisch bewerteten Licht- und Schallstrahlung (Photometrie, Phonometrie), die in Tabelle 1 nicht aufgenommen sind, erfordern je *ein neues* Basiselement.

Tabelle 2.

	Gebiet	Zahl der erforderlichen Basiselemente
—	Geometrie	1
obige(s) Gebiet(e)	Kinematik	2
einschließlich desgl.	Mechanik (ohne Gravitation)	3
„	Elektrizität	4
„	Magnetismus	5
„	Gravitation	6
„	Wärme	7

### 8. Mathematischer Satz über Basissysteme.

Ein Basissystem (eine „Basis“) ist, wie erwähnt, eine Gesamtheit von Elementen  $B_1, \dots, B_n$  von der Art, daß sich daraus *jedes* Element  $X$  der Gruppe mit *ganzzahligen* Exponenten *eindeutig* in der Form

$$X = B_1^{x_1} B_2^{x_2} \dots B_n^{x_n}$$

ausdrücken läßt.

Unmittelbar aus dem Begriff der Basis folgt der *mathematische Satz*:

Wenn  $B_1, \dots, B_n$  eine Basis ist, so bilden die Elemente

$$\bar{B}_i = B_1^{c_{i1}} B_2^{c_{i2}} \dots B_n^{c_{in}} \quad (1)$$

dann und nur dann *auch eine Basis* der ganzen Gruppe, wenn sich die  $B_k$  wieder aus den  $\bar{B}_i$  mit ganzzahligen Exponenten  $d_{ki}$  kombinieren lassen:

$$B_k = \bar{B}_1^{d_{k1}} \bar{B}_2^{d_{k2}} \dots \bar{B}_n^{d_{kn}}.$$

Es ist dann  $\text{Det}(c_{ik}) = \text{Det}(d_{ki}) = \pm 1$ .

Das ist gleichwertig mit der Forderung, daß sich alle Elemente (Größenarten) durch wiederholte Anwendung der Axiome 1, 2 und 3 in endlich vielen Schritten

erzeugen lassen. Bei dieser Methode können also nur *ganzzahlige* Exponenten auftreten.

Beispiel: Wir wollen uns zunächst auf die Untergruppe Mechanik (ohne Gravitation) beschränken (Tabelle 1 a, b, c). Dafür ist *Länge*  $l$ , *Masse*  $m$ , *Zeit*  $t$  ein Basissystem. Mit Hilfe des obigen Satzes kann man zeigen, daß die folgenden: *Impuls*  $p$ , *Energie*  $E$ , *Wirkung*  $S$  ebenfalls eine Basis für dieses Teilgebiet (Untergruppe) sind. Dazu drücken wir diese Größenarten durch  $l, m, t$  aus.

$$\left. \begin{aligned} p &= l^1 m^1 t^{-1} \\ E &= l^2 m^1 t^{-2} \\ S &= l^2 m^1 t^{-1} \end{aligned} \right\}; \quad \text{also} \quad \text{Det } (c_{ik}) = \begin{vmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 2 & 1 & -2 \\ 2 & 1 & -1 \end{vmatrix} = -1.$$

Wir betrachten die Umkehrung:

$$\left. \begin{aligned} l &= p^1 E^0 S^1 \\ m &= p^2 E^{-1} S^0 \\ t &= p^0 E^{-1} S^1 \end{aligned} \right\}; \quad \text{also} \quad \text{Det } (d_{kl}) = \begin{vmatrix} -1 & 0 & 1 \\ 2 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \end{vmatrix} = -1.$$

Ebenso zeigt man, daß Länge, Masse, Zeit eine Basis ist, wenn Länge, Energie, Zeit eine solche ist und umgekehrt. Dagegen ist Fläche, Masse, Zeit *keine* Basis. Man kann nämlich mit Hilfe der Axiome nicht von der Fläche zur Länge gelangen. Weitere Beispiele folgen in Ziffer 10 (Tabelle 3) und Ziffer 11. Dort werden siebenreihige Determinanten benötigt.

### 9. Vergleich mit einem Punktgitter.

Die besondere Auszeichnung der Basissysteme kann man sich geometrisch klar machen durch eine Analogie zu Elementarzellen von Punktgittern.

Ein Basissystem verhält sich zu einer Gruppe wie die Grundvektoren eines Punktgitters zu allen Vektoren, die vom gemeinsamen Ausgangspunkt der Grundvektoren zu allen Gitterpunkten gezogen werden können. Wir vergleichen die Vektoren zu den Punkten eines dreidimensionalen Punktgitters mit der Gesamtheit der Größenarten im Fall von drei unabhängigen Grundgrößenarten: Mechanik. Die Grundvektoren (Translationen)  $a_1, a_2, a_3 \dots$  spannen eine „Zelle des räumlichen Punktgitters“ auf. Der Zelle kann je ein Gitterpunkt, etwa der Eckpunkt unten, vorne, rechts eindeutig zugeordnet werden. Man kann nun andere Grundvektoren (Translationen)  $\bar{a}_i = \sum c_{ik} a_k$  bilden (Transformation) und fragen, wann es möglich ist, auch jeder daraus gebildeten Zelle genau einen Gitterpunkt zuzuordnen. Das ist nur möglich, wenn die  $\text{Det } (c_{ik}) = \pm 1$  ist<sup>1</sup>. Auch hier sorgt die Forderung  $\text{Det } (c_{ik}) = \pm 1$  dafür, daß die Umkehrung der Transformation  $a_k = \sum c_{ki} \bar{a}_i$  ganzzahlige Koeffizienten bekommt und daß auch deren  $\text{Det } (c_{ki}) = 1$  ist. In diesem Fall und nur in diesem ist das Volumen der ursprünglichen und der transformierten Zelle gleich groß.

### 10. Basissysteme der Mechanik.

Im Bereich einer freien Abelschen Gruppe, für die  $n \geq 1$  ist, gibt es *unbeschränkt viele gleichwertige* Basissysteme. Länge, Zeit, Energie

<sup>1</sup> LAUE, M. v.: Materiewellen und ihre Interferenzen, S. 97. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1944.

bilden, wie gezeigt, ein Basissystem für die Untergruppe Mechanik. Wir wollen aus den Größenarten der Mechanik (Tabelle 1a, b, c) einige weitere Größenarten mit heranziehen und in verschiedenen Beispielen drei daraus auswählen, sie durch Länge, Energie, Zeit oder durch ( $l, m, t$ ) als Potenzprodukt ausdrücken und die dabei entstehende Determinante  $c_{i,k}$  ausrechnen. Wenn sich der Wert  $-1$  ergibt, liegt ein Basissystem vor (z.B. das bisher meist übliche Länge, Zeit, Masse). Falls sich 0 ergibt, sind die drei Größenarten voneinander abhängig. Falls sich eine Zahl vom Betrag  $> 1$  ergibt, z.B. 2, 3, 4 oder mehr, so bilden die Größenarten *keine* Basis der ganzen Gruppe (hier Untergruppe), *obwohl sie voneinander unabhängig sind*.

Das Ergebnis ist in Tabelle 3 wiedergegeben. Das Vorzeichen der Determinanten hat für unsere Betrachtungen keine Bedeutung, denn es ändert sich, wenn die Reihenfolge von zwei Größenarten (Zeilen der Determinante) vertauscht wird.

Es sei darauf hingewiesen, daß auch ohne Auftreten des Volumens die  $\text{Det} = 3$  sein kann, z.B. bei  $m N l$ .

Die Tabelle enthält zehn Beispiele von Basissystemen, fünf Beispiele von abhängigen Größenarten und neunzehn Beispiele von Größenarten, die zwar *unabhängig* voneinander sind, *aber kein Basissystem* bilden.

### 11. Basissystem für die ganze Gruppe.

Nur wenn die Größenarten, die einer Basis der ganzen Gruppe angehören, begrifflich *bereits definiert sind*, ist es wie schon in Ziffer 7 gesagt, möglich, alle übrigen Größenarten mit ihrer Hilfe durch die Grundaussagen 1 bis 3 zu definieren. Ausgehend von der in Ziffer 7 gefundenen Basis wollen wir einige Beispiele von sieben unabhängigen Größenarten aus der ganzen Physik mit Hilfe des in Ziffer 8

Tabelle 3.

Größenarten	Determinante Betrag	Größenarten	Determinante Betrag
$l \quad m \quad t$	1	$p \quad N \quad t$	4
$l \quad m \quad t$	2	$p \quad N \quad \text{Vol}$	6
$\text{vol} \quad m \quad t$	3	$m \quad N \quad \text{vol}$	9
$\text{vol} \quad E \quad t$	3	$m \quad N \quad t$	6
$f \quad E \quad t$	2	$m \quad N \quad l$	3
$l \quad E \quad t$	1	$m \quad N \quad S$	4
$l \quad S \quad t$	1	$m \quad E \quad S$	2
$p \quad S \quad t$	1	$l \quad E \quad S$	1
$p \quad S \quad l$	0	$N \quad E \quad S$	0
$p \quad E \quad t$	1	$N \quad l \quad S$	2
$p \quad E \quad t$	2	$N \quad t \quad S$	0
$p \quad E \quad \text{vol}$	3	$m \quad t \quad S$	2
$p \quad E \quad t$	1	$\Phi_v \quad t \quad S$	2
$p \quad E \quad N$	1	$\Phi_v \quad N \quad S$	4
$p \quad E \quad m$	0	$\Phi_v \quad m \quad S$	0
$p \quad E \quad S$	1	$\Phi_v \quad l \quad S$	1
$p \quad N \quad S$	2		
$p \quad N \quad l$	2		

Dabei bedeutet:  $l$  Länge;  $f$  Fläche;  $\text{vol}$  Volumen;  $m$  Masse;  $t$  Zeit;  $p$  Impuls;  $E$  Energie;  $S$  Wirkung;  $N$  Leistung;  $\Phi_v$  Geschwindigkeitspotential.

formulierten Satzes untersuchen und prüfen, ob sie eine Basis für die ganze Gruppe bilden.

$l$	$t$	$E$	$Q$	$P$	$m_s$	$T$	Basis
$l$	$t$	$m$	$Q$	$P$	$m_s$	$T$	Basis
$l$	$t$	$m$	$R$	$P$	$m_s$	$T$	Det = 2
$l$	$t$	$m$	$\varepsilon_0$	$\mu_0$	$m_s$	$T$	Det = 2
$l$	$v$	$S$	$Q$	$m_m$	$m_s$	$E/T$	Basis

In der ersten Zeile steht die in Ziffer 7 als Basis festgestellte Auswahl von Größenarten. Zeile 2 unterscheidet sich von Zeile 1 nur dadurch, daß die Energie durch die Masse ersetzt ist. Man erhält *auch* eine Basis. In der nächsten Zeile ist die elektrische Ladung durch den elektrischen Widerstand ersetzt. Drückt man diese Größenarten durch die Größenarten entweder der Basis in Zeile 1 oder der Basis in Zeile 2 aus und bildet die Determinante, so erhält man den Betrag 2. Hier liegt also kein Basissystem vor. In der nächsten Zeile finden sich die Größenarten, mit deren Hilfe das GATSSCHE gemischte CGS-System aufgebaut ist. Man erhält die Determinante 2, also halbzahlige Exponenten (keine Basis). In der letzten Zeile sind die Größenarten angegeben, denen die elementaren Naturkonstanten angehören, nämlich Lichtgeschwindigkeit, PLANCKSches Wirkungsquantum, elektrische Elementarladung, BOHRsches Magneton, Wasserstoffmasse, BOLZMANN-Konstante. Als eine Art elementärer Länge ist die COMPTON-Wellenlänge  $l$  hinzuzufügen. Die zugehörigen Größenarten, also Länge, Geschwindigkeit, Wirkung, elektrische Ladung, magnetisches Moment, schwere Masse und (Energie/Temperatur) bilden eine Basis.

## 12. Ganzzahligkeit der Exponenten und Eindeutigkeit, Übergang zu den bisher üblichen Dimensionssystemen.

Die Forderung ganzzahliger Exponenten ist zunächst eine Frage der Zweckmäßigkeit. So lange man Systeme von  $n$  Elementen (Größenarten) betrachtet, die  $n$  *unabhängige* Elemente enthalten ( $n$ -reihige Determinante  $\neq 0$ ), so würden sich gebrochene Exponenten durch Zusatzvereinbarungen in mathematischer Hinsicht in eindeutiger Weise einführen lassen. Man wäre allerdings gezwungen, Begriffe wie [Energie u. dgl. als *a priori* gegebene Grundgrößenarten anzuerkennen, was physikalisch schwierig erscheint.

Sobald man aber durch willkürliche Zusatzvereinbarungen versucht, die Anzahl  $n$  der unabhängigen Basiselemente zu *vermindern*, indem man eine Potenz eines der  $n$  Basiselemente mit einem Produkt aus den übrigen ( $n-1$ ) Basiselementen oder deren Potenzprodukten durch willkürliche Vereinbarung identifiziert, so geht die *Eindeutigkeit* verloren. Dies geschieht aber bis jetzt in allen Dimensionssystemen, die



üblicherweise<sup>1</sup> verwendet werden und zwar bei den Begriffssystemen, die den CGS-Systemen zugrunde liegen, an *zwei* Stellen, beim Volt-Ampere-System in der heute meist verwendeten Form an *einer* Stelle. Es handelt sich um *Begriffsidentifizierungen*, die zu den *notwendigen* definierenden Verknüpfungen der Tabelle 1, Spalte 2 durch *Postulat* hinzugenommen werden. *Sie sind die Ursache der leidigen Schwierigkeiten* und nicht die Wahl der Maßeinheiten.

Im elektrostatischen CGS-System (CGS-E) wird die Größenart elektrische Ladung, die gemäß der Abzählung der Gleichungen und Zeichen in Ziffer 7 als unabhängiges Basiselement eingeführt werden muß, durch zusätzliches Postulat als  $\sqrt{\text{Energie} \cdot \text{Länge}}$  oder als  $\text{Länge} \cdot \sqrt{\text{Kraft}}$  erklärt.

Im magnetischen CGS-System (CGS-M) gilt dieses Zusatzpostulat *nicht*, dafür gilt aber ein *anderes* Zusatzpostulat. Es bezieht sich auf ein anderes unabhängiges Basiselement und besagt: Der magnetische Induktionsfluß (Polstärke) soll mit  $\sqrt{\text{Energie} \cdot \text{Länge}}$  oder mit  $\text{Länge} \cdot \sqrt{\text{Kraft}}$  identifiziert werden. Neben diesen in beiden Systemen verschiedenen Postulaten wird in beiden Systemen übereinstimmend außerdem noch das Produkt aus elektrischer Ladung  $\cdot$  magnetischem Induktionsfluß ( $Q \cdot P$ ) als identisch mit einer Wirkung, also *Energie  $\cdot$  Zeit* postuliert.

Im GAUSSschen CGS-System (CGS-G) werden die ersten beiden Zusatzpostulate übernommen, das dritte, das dem CGS-E und dem CGS-M-System gemeinsam ist, aber *nicht*. Die „elektromagnetische Verkettung“  $\gamma$ , die eine skalare Größe ist, und im CGS-E- und im CGS-M-System dimensionslos gesetzt wird, fällt im CGS-G-System zusammen mit „Geschwindigkeit“.

Im heutigen Volt-Ampere-System wird das dritte Postulat *übernommen*<sup>1</sup>, die beiden anderen aber nicht. Zu den gemäß Tabelle 1, Spalte 2 als Begriffsdefinitionen *notwendigen* Verknüpfungen treten in den verschiedenen Systemen also noch die folgenden *Zusatzforderungen* an Energie  $E$ , elektrische Ladung  $Q$ , magnetische Polstärke  $P$ , Länge  $l$ , Zeit  $t$ :

$$\text{CGS-E-System} \quad E \cdot l = Q \cdot Q \quad \text{und} \quad E \cdot t = Q \cdot P,$$

$$\text{CGS-M-System} \quad E \cdot l = P \cdot P \quad \text{und} \quad E \cdot t = Q \cdot P,$$

$$\text{CGS-G-System} \quad E \cdot l = Q \cdot Q \quad \text{und} \quad E \cdot l = P \cdot P,$$

$$\text{Volt-Ampere-System bisher}^1 \quad E \cdot t = P \cdot Q.$$

<sup>1</sup> Ausnahme F. HUND: Einführung in die theoretische Physik, Bd. 2. Leipzig: Bibliographisches Institut. Dort wird die elektrische Stromstärke und die magnetische Spannung auseinandergehalten und, was gleichwertig damit ist, der magnetische Induktionsfluß und der elektrische Spannungsstoß.

Es sei noch einmal betont, daß diese Gleichungen Postulate bezüglich der *begrifflichen Verknüpfung* darstellen und keine Frage der frei wählbaren Einheiten sind. Man kann die Zusatzforderungen auch so ausdrücken, daß man sagt: Der Quotient aus beiden Seiten wird als dimensionslos erklärt. Mit diesen Quotienten kann *jedes* Dimensionsprodukt in dem zugehörigen System (nicht aber in den anderen) multipliziert und dividiert werden, ohne daß sich dort etwas ändert. Die verschiedenen Dimensionssysteme sind also aufeinander *nicht eindeutig abbildbar*. Dies ist die Ursache der leidigen Schwierigkeiten.

Die Störung entsteht also nicht ohne weiteres durch das Vorkommen gebrochener Dimensionsexponenten, sondern erst dadurch, daß man mit Hilfe gebrochener Exponenten einen *unabhängigen Begriff* zu einem *abhängigen* macht und damit eine *Vielseitigkeit* der Begriffe hervorruft. Daher muß man verlangen: *Es sollen keine Zusatzforderungen neben den Verknüpfungsgleichungen der Tabelle I, Spalte 2 zugelassen werden.* Damit wird die begriffliche Mehrdeutigkeit beseitigt.

### 13. Die elektromagnetische Verkettung $\gamma$ .

Eine besondere Rolle bei der Beseitigung des begrifflichen Durcheinanders und der Schaffung eindeutiger Zusammenhänge spielt die „elektromagnetische Verkettung“.

Eine Größenart kann eindeutig nur durch *eine* Gleichung definiert werden, nicht gleichzeitig durch zwei verschiedene. Die elektrische Stromstärke ist definiert durch  $I = Q/t$ . Die magnetische Spannung ist definiert durch  $V = E/P$ . Die Unabhängigkeit der elektrischen und magnetischen Größenarten  $Q$  und  $P$  folgt aus der Abzählung der Gleichungen aus Tabelle 1. Die elektrische Stromstärke ist eine elektrische Größenart, in ihrer Definitionsgleichung kommt die *elektrische Grundgrößenart*  $Q$  (elektrische Ladung) vor. Die magnetische Spannung ( $V = \int \vec{H} d\vec{s}$ ) ist eine magnetische Größenart, in ihrer Definitionsgleichung kommt die *magnetische Grundgrößenart*  $P$  (magnetische Polstärke, magnetischer Induktionfluß) vor. Von ÖRSLED wurde entdeckt, daß eine elektrische Stromstärke mit einem magnetischen Feld verkettet ist. Mit den heute üblichen Worten und Begriffen können wir sagen: Die *im* Draht vorhandene elektrische Stromstärke und die auf allen den Draht *außen umfassenden* geschlossenen Linien vorhandene magnetische Spannung sind einander streng proportional. Um diese Aussage auszusprechen, benötigt man den Begriff (die Größenart) *elektrische Stromstärke* und den anderen Begriff (die Größenart) *magnetische Spannung*. Der Quotient (im Sinne von Ziffer 2) aus diesen beiden verschiedenen Größenarten ist die Größenart *elektromagnetische Verkettung*  $\gamma$ . Sie ist ebenfalls ein Begriff. Das zugehörige, der *Erfahrung* zu entnehmende Naturgesetz lautet: Die elektromagnetische Verkettung

hat einen universellen *konstanten Wert*. Dies ist die Hauptaussage der ersten MAXWELLSchen Gleichung<sup>1</sup>.

Im GAUSSschen CGS-System ist die begriffliche (dimensionelle) Verschiedenheit von elektrischer Stromstärke und magnetischer Spannung anerkannt. Die elektromagnetische Verkettung  $\gamma$  besitzt im GAUSSschen System den Wert  $3 \cdot 10^{10}$  und hat dort die Benennung cm/sec. Da  $E$ ,  $Q$ ,  $P$ ,  $U$ ,  $V$  skalare Größen sind, ist sie als Quotient aus skalaren Größen selbst ein *Skalar* und schon aus diesem Grunde nicht identisch mit einer „Geschwindigkeit“. Vom Standpunkt unseres Basissystems aus betrachtet, ist ihre Dimension

$$\left| \left( \frac{\text{elektrische Ladung}}{\text{elektrische Spannung}} \right) \cdot \left( \frac{\text{magnetischer Induktionsfluß}}{\text{magnetische Spannung}} \right) \right| = \frac{PQ}{Et}$$

Auf Grund der oben angeführten *Identifizierungen* von verschiedenen Begriffen wird diese Wurzel im CGS-G-System mit einer *Länge* identifiziert, wie man durch Einsetzen sieht. Die im GAUSSschen CGS-System (CGS-G) häufig auftretende „Maßsystemkonstante“  $c$  ist die skalare Größe „elektromagnetische Verkettung“, nicht der Vektor „Lichtgeschwindigkeit“. An welcher Stelle in den im GAUSSschen System gültigen Formeln  $c$  das eine oder das andere bedeutet, muß im Einzelfall untersucht werden. (Über die Stellung des Faktors  $4\pi$  in den CGS-Systemen vgl. Ziffer 16.)

Im heutigen Volt-Ampere-System wird häufig elektrische Stromstärke und magnetische Spannung identifiziert („Ampere“ mit „Amperewindung“)<sup>2</sup>. Hält man diese beiden Begriffe auseinander und beachtet, daß im Sinne der Definitionsgleichungen von Tabelle 1, Spalte 2 daraus die begriffliche Unterscheidung zwischen dem magnetischen Induktionsfluß (in einem Eisenring) und dem elektrischen Spannungsstoß, der beim Aufheben des magnetischen Flusses in einer Drahtwindung entsteht, die den magnetischen Fluß im *Außenraum* umfaßt, so ist man zu dem eindeutigen Begriffssystem<sup>3</sup> der Tabelle 1 gelangt<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> Über das stets gemeinsame Auftreten der elektromagnetischen Verkettung und der Windungszahl vgl. Ziffer 16.

<sup>2</sup> Vgl. EUGEN BODEA: *GIORGIS rationales MKS-Maßsystem mit Dimensionskohärenz für Mechanik, Elektromagnetik, Thermik und Atomistik*, fundiert auf KALANTAROFFS (LTQ $\Phi$ )-System. Basel: Birkhäuser 1949.

<sup>3</sup> In diesem ist das in Ziffer 12 zitierte Büchlein von F. HUND geschrieben.

<sup>4</sup> Die von manchen Physikern verwendete „Erregung“  $n \cdot I/l$  ist eine elektrische Größenart und ist begrifflich identisch mit dem sog. elektrischen „Strombelag“. Sie ist diejenige elektrische Größe, die der magnetischen Feldstärke nach den MAXWELLSchen Gleichungen zugeordnet ist. Strombelag („Erregung“)  $\frac{nI}{l}$  / magnetische Feldstärke  $\mathfrak{H}$  = „elektromagnetische Verkettung“  $\gamma$ . Man überzeugt sich leicht durch Einsetzen der Dimensionsprodukte aus Tabelle 1, daß die Größe  $\mathfrak{H}$  in der Gleichung  $\mathfrak{E} = I l \times \mathfrak{H}$  eine elektrische Größe ist und  $\mathfrak{H}/\gamma$  entspricht. In

#### 14. Quantitäts- und Intensitätsgrößen.

Manche Physiker finden es zweckmäßig, Quantitäts- und Intensitätsgrößen zu unterscheiden. *Quantitätsgrößen* sollen solche sein, die gleich der Summe ihrer Teile sind, das soll heißen: Wenn  $n$  gleiche *nebeneinander* gelegt werden können, so sollen sie beim Zusammenlegen immer das  $n$ -fache des Einzelwertes ergeben. Beispiel: Elektrische Ladung.

Größen dagegen, die wie die elektrische Feldstärke einer kontinuierlichen Änderung fähig sind, aber nicht als Summe von *rezueinanderlegbaren* Teilen aufgefaßt werden können, sollen *Intensitätsgrößen* genannt werden. Größen wie der elektrische Widerstand, der aus einem Quotient Intensitätsgröße Quantitätsgröße entsteht (oder ihr reziprokes) sollen *Widerstandsgrößen* heißen. Das Produkt aus einer Quantitäts- und einer Intensitätsgröße gibt eine Energie oder etwas, das mit Hilfe von Länge und Zeit daraus abgeleitet werden kann.

Im Anschluß an Tabelle 1, Spalte 4, kann man die Einteilung auch so treffen daß man sagt: Größenarten, deren Dimension  $Q^{+1}$  enthält, sollen *elektrische Quantitätsgrößen* genannt werden. Solche, die  $Q^{-1}$  enthalten, *elektrische Intensitätsgrößen*, die  $Q^2$  enthalten, elektrische Widerstandsgrößen, weiter solche, die  $P^1$  enthalten, *magnetische Quantitätsgrößen*, die  $P^{-1}$  enthalten *magnetische Intensitätsgrößen*, die  $P^2$  enthalten magnetische Widerstandsgrößen.

Es sei darauf hingewiesen, daß dann  $\gamma$  den Quotienten aus einer Intensitäts- und Quantitätsgröße darstellt, deren eine elektrischer, deren andere magnetischer Art ist. *Ich halte die Einteilung in Intensitäts- und Quantitätsgrößen für überflüssig, wollte sie aber nicht übergangen.*

#### 15. Spezialisierung auf Einheiten und Größen.

Wir haben uns bisher nur mit Größenarten befaßt (also mit Begriffen) und zwar hauptsächlich mit deren *Definition* und mit der wechselseitigen Abhängigkeit und Unabhängigkeit dieser Begriffsdefinitionen. Das sind Fragen, die von der Wahl der Einheiten *unabhängig* sind.

Wir gehen einen Schritt weiter zum Spezielleren und wollen von bestimmten Längen, bestimmten Zeiten usw. sprechen und zwar soll zunächst ein System von Einheiten aufgestellt werden. Wir tun das in folgender Weise: 1. Für eine Auswahl von  $n$  Größenarten, *die zusammen eine Basis der ganzen Gruppe bilden*, setzen wir *willkürlich* und unabhängig voneinander *je eine* reproduzierbare Einheit fest.  $n$  ist dabei die Anzahl der Basiselemente. 2. Es wird verlangt, daß auch für die Einheiten die gleichen Verknüpfungen wie für Größenarten (Tabelle 1, Spalte 2) gelten sollen. Damit ist für *jede* Größenart eine Einheit *eindeutig* und *rational* festgelegt.

Mit Hilfe dieses Systems von Einheiten läßt sich jede physikalische Größe messen (im Sinn von Ziffer 2), indem man sie in ein Verhältnis setzt zu einer Einheit *gleicher* Größenart.

dem Lehrbuch der Elektrizität von G. MIE kommt ausschließlich die Erregung ( $\gamma \cdot \mathfrak{H}$ ) unter der Bezeichnung  $\mathfrak{H}$  vor und die Feldgröße  $\mathfrak{H}'$ , die dort leider als „magnetische Feldstärke“ bezeichnet wird. Im Sinn der Ziffer 14 ist die Erregung eine elektrische Quantitätsgröße, die magnetische Feldstärke  $\mathfrak{H}$  dagegen eine magnetische Intensitätsgröße.



Beispiel: Wir wählen die spezielle Basis *Länge, Zeit, Energie, elektrische Ladung, magnetischer Fluß, schwere Masse, Temperatur*.

Für jede dieser Größenarten wird eine willkürliche Einheit festgesetzt, z. B. 1 m, 1 sec, 1 Joule, 1 Coulomb, 1 Weber, 1 kg, 1°, so ergeben sich mit Hilfe der Gleichungen Tabelle 1, Spalte 2 sämtliche übrigen Einheiten eindeutig und rational<sup>1</sup>.

Genau so gut könnten wir auch als Einheiten festsetzen 1 cm, 1 sec, 1 erg, 1 Ladungseinheit von  $1/(3 \cdot 10^9)$  Coulomb (diese dürfte aber nicht mit 1 |erg · cm identifiziert werden), ferner 1 magnetische Flußeinheit von  $10^{-8}$  Weber (auch diese dürfte nicht mit 1 |erg · cm identifiziert werden) und schließlich 1 g und 1°. Dabei würden sich jedoch rationale ( $4\pi$ -freie) Einheiten ergeben im Unterschied zu den konventionellen CGS-Einheiten.

Wir gehen weiter zu „Größen“. Der Einfachheit halber verwenden wir für Größen die gleichen Zeichen wie für die zugehörigen Größenarten (bzw. Richtungsgrößenarten<sup>2</sup>). Eine Gefahr der Verwechslung dürfte nicht bestehen. Größen verschiedener Größenart sollen durch Beziehungen wie in Tabelle 1, Spalte 2 verknüpft sein, jedoch mit der Maßgabe, daß es sich um Gleichungen zwischen den zugehörigen *Differentialen* handeln soll. Das bedeutet, daß je eine der Größen links und rechts des Gleichheitszeichens als Differential zu betrachten sind. Wenn für Größenarten und Einheiten gilt  $C = A \cdot B$ , soll für Größen gelten  $dC = A \cdot dB$  oder  $dC = B \cdot dA$ . Der Zusammenhang zwischen Größen kann einen Zahlenfaktor enthalten, der bei der Integration hereinkommt (vgl. die Entstehung des Faktors  $\frac{1}{2}$  durch Integration in Beispiel b).

Beispiel: a) Für Größenarten gilt  $E = \Omega \cdot \xi$ , für Einheiten soll gelten 1 Energieeinheit = 1 Kräfteinheit · 1 Wegeinheit; für Größen soll gelten  $dE = \Omega d\xi$ .

b) Für Größenarten gilt  $E = p \cdot v$ ;  $p = m \cdot v$ ; für Einheiten soll gelten 1 Energieeinheit = 1 Impulseinheit · 1 Geschwindigkeitseinheit; für Größen soll gelten  $dE = p dv = m v dv = m \frac{dv^2}{2}$ .

c) Für Größenarten gilt  $E = p \cdot (\text{vol})$ ; für Einheiten soll gelten 1 Energieeinheit = 1 Druckeinheit · 1 Volumeneinheit; für Größen soll gelten  $dE = p \cdot d(\text{vol})$  oder  $dE = (\text{vol}) \cdot dp$ .

d) Für Größenarten gilt  $E = Q \cdot U$ ; für Einheiten soll gelten 1 Energieeinheit = 1 Ladungseinheit · 1 Spannungseinheit, für Größen soll gelten  $dE = Q \cdot dU$  oder  $dE = (dQ) \cdot U$ .

<sup>1</sup> Dabei werden die in Ziffer 16, Fußnote 2 vorgeschlagenen und erwähnten Einheiten erhalten aus

$$\begin{array}{ll} 1 \frac{\text{Joule}}{\text{Coulomb}} = 1 \text{ V}, & 1 \frac{\text{Weber}}{\text{sec}} = 1 \text{ V}_m, \\ 1 \frac{\text{Coulomb}}{\text{sec}} = 1 \text{ A}, & 1 \frac{\text{Joule}}{\text{Weber}} = 1 \text{ A}_m \end{array}$$

<sup>2</sup> Vgl. Ziffer 16.

### 16. Die Grundgleichungen der Elektrizitätslehre.

Unter Berücksichtigung der oben ausgeführten Gesichtspunkte erhalten die Grundgleichungen der Elektrizitätslehre folgende Gestalt<sup>1</sup>:

$$\mathbf{j} + \dot{\mathbf{D}} = \gamma \operatorname{rot} \mathbf{H}, \quad -\dot{\mathbf{B}} = \gamma \operatorname{rot} \mathbf{E},$$

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = \varrho, \quad \operatorname{div} \mathbf{B} = 0,$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E}, \quad \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$$

$$\varepsilon_0 \mu_0 c^2 = \gamma^2,$$

Ferner ist

$$\mathbf{A} = \frac{1}{\gamma} \cdot \mathbf{I} \mathbf{l} \cdot \mathbf{B} = \frac{1}{\gamma} \cdot \mathbf{I} \mathbf{l} \cdot \mathbf{D}.$$

$$w = \frac{1}{2} \{(\mathbf{E} \cdot \mathbf{D}) + (\mathbf{H} \cdot \mathbf{B})\},$$

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \gamma \mathbf{E} \times \mathbf{H},$$

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{v} \times \mathbf{B}}{\gamma}; \quad -\mathbf{H} = \frac{\mathbf{v} \times \mathbf{D}}{\gamma},$$

$$\varepsilon_0 \quad \text{bzw.} \quad \frac{Q \cdot Q}{E \cdot l} \quad \text{ist eine elektrische,}$$

$$\mu_0 \quad \text{bzw.} \quad \frac{P \cdot P}{E \cdot l} \quad \text{ist eine magnetische,}$$

$$\gamma \quad \text{bzw.} \quad \frac{Q \cdot P}{E \cdot t} \quad \text{ist eine elektromagnetische Größenart.}$$

Man sieht daraus insbesondere, wo die Lichtgeschwindigkeit  $c$  und wo die elektromagnetische Verkettung  $\gamma$  auftritt. Im Volt-Ampere-System ist  $\gamma = 1$  Ampere/Amperewindung = 1 Weber/Vs, wobei Ampere und Amperewindung bzw. Weber und Voltsekunde nicht mehr identifiziert werden darf<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Vgl. FLEISCHMANN, R.: Z. Naturforschg. **3a**, 492 (1948). Dort findet man auch die Gleichungen der vierdimensionalen Elektrodynamik.  $\mathbf{E}$  „entspricht“ nicht etwa  $\mathbf{B}$ , sondern  $\frac{\mathbf{v} \times \mathbf{B}}{\gamma}$  bzw.  $\frac{\mathbf{c} \times \mathbf{B}}{\gamma}$ .  $\mathbf{H}$  „entspricht“ nicht etwa  $\mathbf{D}$ , sondern  $\frac{\mathbf{v} \times \mathbf{D}}{\gamma}$  bzw.  $\frac{\mathbf{c} \times \mathbf{D}}{\gamma}$ .

<sup>2</sup> Ich schlage einstweilen vor, statt des Ausdrucks Amperewindung die Bezeichnung „Ampere-magnetisch“ und dafür die Abkürzung  $1 A_m$  zu verwenden. Um einen Draht, in dem die elektrische Stromstärke  $1 A$  vorhanden ist, herrscht dann eine magnetische Spannung  $1 A_m$ . Weiter schlage ich einstweilen vor, neben der international eingeführten Bezeichnung  $1$  Weber als identisch damit zu gebrauchen  $1 V_m \cdot s$  (magnetische Voltsekunde). Dann wird bei Aufhebung eines magnetischen Flusses von  $1$  Weber identisch  $1 V_m \cdot s$  in einer ihn umschlingenden Drahtschleife der elektrische Spannungstoß  $1$  Vs induziert. Die Einführung eines international zu vereinbarenden Einheitsnamens für „Amperewindung“ =  $A_m$  und „Weber/sec“ =  $V_m$  ist ein vordringliches Bedürfnis.

Die Verkettung  $\gamma$  tritt stets (ausnahmslos) zusammen mit einer Windungszahl  $n$ , einer unbenannten Zahl, auf und zwar immer in der Verbindung  $(n, \gamma)$ . Das zeigen die folgenden vier Beispiele.

1.  $I = (\gamma, n) \oint \mathfrak{H} d\mathfrak{s}$ .  $n$  ist dabei die Anzahl der Umläufe im  $\oint$ . (Mehrfache Umfassung eines stromdurchflossenen Drahtes mit einem magnetischen Spannungsmesser.)

2.  $\mathfrak{L} = (n, \gamma) I l$ . Lange Stromspule mit  $n$  Windungen auf der Länge  $l$ .

3.  $\Phi = (\gamma, n) \oint \mathfrak{G} d\mathfrak{s}$ . Mehrfache Umschlingung eines sich ändernden magnetischen Flusses durch einen Draht (wie beim Transformator).

4.  $\mathfrak{G} = \frac{n}{\gamma} \frac{\Phi}{l}$ . Zur Spirale gebogener magnetisierter Eisenstab (oder -draht) mit  $n$  Windungen auf die Länge  $l$ . (Nichtübliches Analogon zu 2.)

Selbstverständlich kann auch  $n = 1$  sein, besonders in 1. und 3.

Die obigen Gleichungen sind invariant gegenüber Änderungen des Maßsystems, sie sind daher *Größengleichungen*. Sie gelten in allen rationalen Systemen.

Eine Energie (Energiedichte, Energiestrom usw.) wird erhalten, wenn man *zwei* geeignete *elektrische* Größenarten (und zwar Quantität · Intensität im Sinn der Ziffer 14) oder *zwei* geeignete *magnetische* Größenarten (Quantität · Intensität) multipliziert. Ein Produkt aus einer elektrischen und einer magnetischen Größenart muß dagegen mit der elektromagnetischen Verkettung multipliziert oder dividiert werden, bevor Energien usw. entstehen (vgl. oben  $\mathfrak{H}$  und  $\mathfrak{G}$  und folgende Zeile). Die Stellung von  $\gamma$  folgt *eindeutig* durch Einsetzen der Dimensionen für die übrigen Größenarten aus Tabelle 1, Spalte 2.

Für nichtrationale Systeme muß noch folgender Zusatz gemacht werden: Bei nichtrationalen Systemen werden noch zusätzliche Größen eingeführt, die sich von bereits eingeführten um einen dimensionslosen Zahlenfaktor  $4\pi$  unterscheiden<sup>1</sup>. Die Gleichungen, die für nichtrationale Systeme (CGS-E, CGS-M, CGS-G) gültig sind, erhält man aus dem Vorstehenden, wenn man

die folgenden Größen	$\mathfrak{D}$	$\mathfrak{B}$	$\epsilon_0$	$\mu_0$	$\gamma$	$\int \mathfrak{D} d\mathfrak{f}$	$\int \mathfrak{B} d\mathfrak{f}$
ersetzt durch	$\frac{\mathfrak{D}}{4\pi}$	$\frac{\mathfrak{B}}{4\pi}$	$\frac{\epsilon_0}{4\pi}$	$\frac{\mu_0}{4\pi}$	$\frac{\gamma}{4\pi}$	$\frac{\int \mathfrak{D} d\mathfrak{f}}{4\pi}$	$\frac{\int \mathfrak{B} d\mathfrak{f}}{4\pi}$

### 17. Skalare, Vektoren, Tensoren;

#### Unterscheidung von Richtungsgrößenarten.

Die Ausführungen der letzten Ziffer 15 über Größen und Einheiten sind gemacht auf Grund folgender Forderung:

<sup>1</sup> Der Faktor  $4\pi$  kommt dadurch herein, daß man durch Definition neben (Ladung durch Flächeneinheit)  $\eta$ , die im Leiter gelten soll, eine davon um den Faktor  $4\pi$  verschiedene (Ladung durch Flächeneinheit) unter dem Namen „Verschiebung“ gebraucht, die im Nichtleiter verwendet wird. Es wird gesetzt  $\mathfrak{D} = 4\pi \eta$ . Diese zusätzliche Größendefinition ist eingeführt, damit diese Zahl  $4\pi$  sich gegen den Raumwinkel  $4\pi$  wegekürzen läßt, wo dieser auftritt.

Zwischen Einheiten sollen die gleichen Beziehungen bestehen wie zwischen Größenarten.

Damit gleichwertig ist die Forderung:

Die Gleichungen sollen Größengleichungen sein, d.h. sie sollen so formuliert sein, daß sie — wenn Größen, nicht Zahlenwerte eingesetzt werden — *invariant* sind gegenüber Änderungen des Maßsystems.

In einer späteren Arbeit wird noch folgende Forderung aufgestellt werden:

Die Größengleichungen sollen so formuliert sein, daß sie *invariant* sind nicht nur gegenüber einer Drehung, sondern auch gegenüber einer Spiegelung des rechtwinkligen Koordinatensystems. Dies macht erforderlich, die Begriffe aufzuspalten in Skalare, Vektoren usw., je nach ihrem „Richtungscharakter“ (Transformationscharakter), d.h. je nachdem sie bei der Spiegelungstransformation ihr Vorzeichen ändern oder nicht. Der Unterschied wird gekennzeichnet durch einen Spiegelfaktor, der  $+1$  oder  $-1$  sein kann. Dazu wird eine Unterscheidung zwischen einem Flächenstück mit Umlaufssinn (schelsymmetrischer Tensor) und dem darauf senkrecht stehenden Vektor erforderlich, also zwischen

$$\begin{pmatrix} 0 & f_{12} & -f_{13} \\ -f_{21} & 0 & f_{23} \\ f_{31} & -f_{32} & 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad (f'_1, f'_2, f'_3), \quad \text{wo} \quad \begin{aligned} f_{23} &= f'_1 \\ f_{31} &= f'_2 \\ f_{12} &= f'_3 \end{aligned}$$

Beim Richtungscharakter (Transformationscharakter) müssen wir unterscheiden:

Tabelle 4

	Bezeichnung	Spiegelfaktor	Beispiel
1. Skalare . . . . .	—	$+1$	Energie
2. Vektoren . . . . .	$v$	$-1$	Länge
3. Pseudovektoren . . .	$\hat{p}$	$-1$	Fläche
4. Pseudoskalare . . . .	$\hat{p}$	$+1$	Volumen
5ff. Tensoren ( $i$ -ter Stufe)	$T_i$		Spannungstensor u. a.

Der Richtungscharakter ist in Tabelle 4 jeweils in Spalte 5 angegeben.

Das, was erst durch Angabe sowohl der Größenart (Dimensionsprodukt) als auch des Richtungscharakters festgelegt ist, wollen wir „Richtungsgrößenart“ nennen. Energie  $= (\mathfrak{L}, l) = (l, \mathfrak{L})$  und Drehmoment  $= l \times \mathfrak{L} = -\mathfrak{L} \times l$  sind dann verschiedene „Richtungsgrößenarten“.

Meinem mathematischen Kollegen Prof. Dr. E. WITT danke ich herzlich für kritische Bemerkungen und die Durchsicht des Manuskripts, ebenso danke ich einer größeren Zahl von Physikern für wertvolle Diskussionen.

Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut.



## Quadrupol-Resonanzfrequenzen von Cl- und Br-Kernen in kristallinem Dichloräthylen und Methylbromid.

Von

H. G. DEHMELT und H. KRÜGER, Göttingen.

Mit 3 Figuren im Text.

(Eingegangen am 29. Januar 1951.)

In polykristallinem Trans-Dichloräthylen, das sich in der Schwingspule eines Pendelrückkopplungssoszillators befand, wurden zwei Absorptionslinien bei  $(35,480 \pm 0,003) \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$  und bei  $(27,963 \pm 0,003) \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$  bei einer Temperatur von  $83^\circ \text{ K}$  beobachtet. Jede der Linien wird einem der stabilen Chlorisotope zugeordnet und stellt einen Übergang zwischen zwei Termen dar, deren Energiedifferenz durch die Wechselwirkung des Chlorkernquadrupolmoments mit dem inhomogenen elektrischen Molekülfeld gegeben ist. Die Übergangsfrequenzen verschieben sich mit abnehmender Temperatur ein wenig zu größeren Werten, ohne daß sich ihr Verhältnis ändert. Aus dem Verhältnis beider Frequenzen ergibt sich unter der Annahme gleicher Molekülfelder das Verhältnis der Chlorkernquadrupolmomente:  $Q_{\text{Cl}^{35}}/Q_{\text{Cl}^{37}} = 1,2688 \pm 0,0002$ †. In polykristallinem Methylbromid wurden bei  $83^\circ \text{ K}$  die entsprechenden Frequenzen des  $\text{Br}^{79}$ -Kerns bei  $(264,45 \pm 0,03) \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$  und des  $\text{Br}^{81}$ -Kerns bei  $(220,91 \pm 0,03) \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$  gefunden. Ihr Verhältnis gibt bei obiger Annahme das Verhältnis der Bromkernquadrupolmomente:  $Q_{\text{Br}^{79}}/Q_{\text{Br}^{81}} = 1,1970 \pm 0,0002$ .

### Einleitung.

In den letzten Jahren haben sich unsere Kenntnisse über die elektrischen Quadrupolmomente der Atomkerne durch eine Reihe neuer Versuchsmethoden erweitert. Es gibt allerdings noch keine Methode zur Absolutmessung der Quadrupolmomente, wie wir sie heute in der kernparamagnetischen Resonanzmethode<sup>1</sup> zur Messung von magnetischen Kernmomenten besitzen. Der Messung zugänglich ist bisher nur das Produkt aus dem elektrischen Quadrupolmoment  $eQ$  und dem Gradienten des elektrischen Feldes, welches die Atom- bzw. Molekül-

† Eine kurze Mitteilung über die Versuche an den Cl-Kernen ist bereits erschienen [DEHMELT, H. G., u. H. KRÜGER: *Naturwiss.* **37**, 111 (1950)]. Die dort angegebenen Werte für die Frequenzen wurden noch einmal mit verbesserten Hilfsmitteln überprüft, so daß die alten Resultate durch diese neuen Messungen überholt sind. Herrn MEYER-BERKHOUT sind wir für seine Hilfe bei diesen Messungen zu Dank verpflichtet.

<sup>1</sup> Siehe z. B. PURCELL, E. W., H. C. TORREY u. R. V. POUND: *Phys. Rev.* **69**, 37 (1946). — BLOCH, F.: *Phys. Rev.* **70**, 460 (1946).

elektronenhülle am Kernort erzeugt<sup>1</sup>. Man befindet sich bezüglich der elektrischen Kernquadrupolmomente in einer ähnlichen Situation, wie sie vor der Kenntnis der magnetischen Resonanzmethode bei der Bestimmung von magnetischen Kernmomenten vorhanden war. Bis vor kurzer Zeit glaubte man, daß man aus den Abweichungen von der für rein magnetische Kopplung des Kerns an die Elektronenhülle geltenden Intervallregel<sup>2</sup> Kernquadrupolmomente bei Hüllen mit einem Leuchtelektron bzw. einem Elektronenloch mit einer Genauigkeit von etwa 1% bestimmen könnte<sup>3</sup>. Kürzlich wurde jedoch gezeigt<sup>4</sup>, daß das Kernquadrupolmoment eine merkliche Polarisierung der inneren Elektronenschalen bewirkt. Da man diesen Effekt bisher nicht berücksichtigt hat, erhöhen sich nach diesen Rechnungen die bisher bekannten Werte der Kernquadrupolmomente um Beträge bis zu 10%.

Während sich in den Hyperfeinstrukturtermen von Atomen die Kopplungsenergie des magnetischen Kernmoments an das Magnetfeld der Elektronenhülle der Kopplungsenergie des elektrischen Kernquadrupolmoments an das inhomogene elektrische Feld der Elektronenhülle am Kernort überlagert, ist in homöopolar gebundenen Molekülen bei Abwesenheit eines Magnetfeldes der Hülle nur die elektrische Kopplung vorhanden. Diese zeigt sich z.B. in einer Hyperfeinstruktur der im cm-Wellengebiet liegenden Molekülrotationslinien. In den letzten Jahren wurde eine ganze Reihe solcher Quadrupolkopplungskonstanten ermittelt<sup>5</sup>. Da sich auf Grund der Theorie der homöopolaren Bindung die Molekülelektroneneigenfunktionen in einfacher Weise auf Atom-eigenfunktionen zurückführen lassen<sup>6</sup>, ist unter Berücksichtigung eines eventuell vorhandenen ionischen Bindungsanteiles der Feldgradient des Hüllenfeldes am Kernort, der in die Wechselwirkungsenergie eingeht, abschätzbar und damit aus den Aufspaltungen der Rotationslinien auch das Kernquadrupolmoment<sup>7</sup>.

<sup>1</sup> Das elektrische Quadrupolmoment hat die Dimension einer Ladung mal einer Fläche. Es ist üblich, seinen durch die Elementarladung dividierten Wert  $Q$  anzugeben. Im Falle eines rotationssymmetrischen elektrischen Feldes genügt zur Festlegung der Kopplungsenergie die Angabe der zweiten Ableitung  $q_{zz}$  des elektrischen Potentials am Kernort in Richtung der Rotationssymmetrieachse  $z$ . Der Wert  $eQ \cdot q_{zz} / \hbar$ , worin  $\hbar$  das Plancksche Wirkungsquantum ist, gibt in diesem Falle bis auf eine Winkelfunktion die Größe der Kernquadrupol-Hyperfeinstrukturaufspaltung der Atom- bzw. Molekülterme. Dieser Wert hat die Dimension einer Frequenz und wird als Quadrupolkopplungskonstante bezeichnet.

<sup>2</sup> SCHÜLER, H., u. TH. SCHMIDT: Z. Physik **95**, 265 (1935).

<sup>3</sup> DAVIS, L., B. T. FELD, C. W. ZABEL u. J. R. ZACHARIAS: Phys. Rev. **76**, 1076 (1948).

<sup>4</sup> STERNHEIMER, R.: Phys. Rev. **80**, 402 (1950).

<sup>5</sup> Siehe z.B. GORDY, W.: Rev. mod. Phys. **20**, 668 (1948).

<sup>6</sup> PAULING, L.: Nature of the Chemical Bond. Cornell Univ. Press, Ithaca 1945.

<sup>7</sup> TOWNES, H., u. B. P. DAILEY: J. chem. Phys. **17**, 782 (1949).

Es soll nun hier über Versuche berichtet werden, in denen direkte Übergänge zwischen Kernquadrupol-Hyperfeinstrukturtermen homöopolar gebundener Moleküle, die sich im Moleküllkristall befinden, beobachtet wurden. Während sich das Kernquadrupolmoment in den Rotationslinien nur als kleiner Überlagerungseffekt bemerkbar macht, haben wir es hier mit einem reinen Kernquadrupolspektrum zu tun. Bei den Übergängen geschieht weiter nichts, als daß der Kern seine Orientierung zum Feld der Elektronenhülle ändert<sup>1</sup>. Da die homöopolar gebundenen Moleküle im Kristall meistens gut definiert bleiben, sind die Feldgradienten am Kernort gegenüber dem freien Molekül praktisch unverändert. Das von uns im Kristallverband untersuchte Molekül, Trans-Dichloräthylen ( $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ ), ist im freien Zustand nach der Rotationslinienmethode nicht untersuchbar, da wegen des fehlenden elektrischen Dipolmoments der Moleküle keine Rotationslinien existieren. Es sind aber in diesem Molekül für die Größen der Quadrupolkopplungskonstanten  $(eQ \cdot q_{zz})_{\text{Cl}^{35}}$  und  $(eQ \cdot q_{zz})_{\text{Cl}^{37}}$  der Chlorkerne etwa die gleichen Werte zu erwarten, wie sie sich beim  $\text{CH}_3\text{Cl}$ -Molekül aus den Rotationslinien ergeben haben<sup>2</sup>.

Wie später [s. Gl. (8) bis (17)] gezeigt werden wird, ist die Lage der Energieeigenwerte eines Kerns mit dem Kernspin  $I$  und dem elektrischen Quadrupolmoment  $eQ$  in einem inhomogenen elektrischen, raumfesten und um die  $z$ -Achse rotationssymmetrischen Feld gegeben durch die Gleichung

$$E(Q)_{m_z} = \frac{eQ \cdot q_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_z^2 - I(I+1)]; \quad (1)$$

$m_z$  bedeutet hierin die Komponente des Kernspins  $I$  in der  $z$ -Richtung und hat die Werte  $I, I-1, \dots, -I$ . Für jedes Cl-Isotop sind daher, da beide den gleichen Kernspin  $I = \frac{3}{2}$  haben, zwei Terme zu erwarten mit  $m_z = \pm \frac{3}{2}$  und  $m_z = \pm \frac{1}{2}$ . Die von uns experimentell untersuchten magnetischen Dipolübergänge zwischen den Termen befolgen die Auswahlregel  $\Delta m_z = \pm 1$ . Die induzierte Übergangswahrscheinlichkeit ist die gleiche wie im Falle der kernparamagnetischen Resonanzversuche; sie ist dem Quadrat der Wechselwirkungsenergie des magnetischen Kernmoments mit dem eingestrahlten Feld proportional. Elektrische Quadrupolübergänge lassen sich praktisch durch äußere Felder nicht erzwingen, weil die erreichbaren Wechselwirkungsenergien zu klein sind. Das reine Kernquadrupolspektrum jedes der beiden Cl-Isotope besteht nur aus einer Übergangsfrequenz der Größe

$$\nu = \frac{|eQ \cdot \varphi_{zz}|}{2h}. \quad (2)$$

<sup>1</sup> Ähnliche Verhältnisse liegen bei den „Nullfeldübergängen“ in den Molekularstrahlversuchen an Na-Halogeniden von W. A. NIERENBERG und N. F. RAMSEY [Phys. Rev. **72**, 1075 (1947)] vor.

<sup>2</sup> GORDY, W., J. W. SIMMONS u. A. G. SMITH: Phys. Rev. **74**, 234 (1948).

Auf Grund der im  $\text{CH}_3\text{Cl}$ -Molekül gemessenen Kopplungskonstanten<sup>1</sup> erwarten wir somit die Übergangsfrequenzen im Dichloräthylen für  $\text{Cl}^{35}$  in der Nähe von  $37,5 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$  und für  $\text{Cl}^{37}$  bei  $29,5 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$ .

Die Kernquadrupolkopplungskonstanten der beiden stabilen Bromkerne  $\text{Br}^{79}$  und  $\text{Br}^{81}$  in dem von uns im Kristall untersuchten Methylbromid sind dagegen auf Grund der Untersuchungen der Rotationslinien des freien Moleküls bekannt<sup>1</sup>. Da beide Bromkerne den Kernspin  $I = \frac{3}{2}$  haben, ist auch hier für jedes Isotop nur eine Übergangsfrequenz zu erwarten, und zwar für  $\text{Br}^{79}$  und  $\text{Br}^{81}$  bei  $288,5 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$  und  $241,0 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$ .

Bei Einstrahlung eines magnetischen Wechselfeldes mit einer Komponente senkrecht zur  $z$ -Achse, dessen Frequenz gleich der Übergangsfrequenz ist, erfolgen magnetische Dipolübergänge zwischen den Quadrupolhyperfeinstrukturtermen. Hierdurch wird die ursprünglich vorhandene, der Kristalltemperatur entsprechende Besetzung dieser Terme gestört. Der energetisch höher liegende Term wird im Vergleich zur ungestörten Verteilung stärker besetzt. Dies hat einen Energietransport zum Gitter zur Folge, da die energetische Kopplung des Spinsystems mit den Kristallgitterschwingungen den Energieüberschuß wieder auszugleichen sucht. Bei fortgesetzter Resonanzstrahlung wird somit dem magnetischen Hochfrequenzfeld laufend Energie entzogen. Dies macht sich als Erhöhung des reellen Anteils des Widerstandes der Spule, die das magnetische Wechselfeld erzeugt, bemerkbar. Die Absorption im magnetischen Wechselfeld ist mit einer periodischen Magnetisierung des Spinsystems verknüpft, die in ihrer Phase dem Wechselfeld um  $90^\circ$  nacheilt<sup>2</sup>. Das Auftreten einer solchen Magnetisierung ist für das Verständnis des Beobachtungsverfahrens wesentlich. Die Verhältnisse liegen ähnlich wie bei den kernmagnetischen Resonanzabsorptionsversuchen, und es lassen sich daher zur Beobachtung der Quadrupolresonanzlinien die dort üblichen Beobachtungsverfahren anwenden<sup>3</sup>.

### Das Beobachtungsverfahren.

Wir wählten zur Beobachtung der Kernquadrupolresonanzlinien das von ROBERTS<sup>3</sup> zur Messung kernmagnetischer Resonanzlinien vorgeschlagene Pendelruckkopplungsverfahren. Seine Arbeitsweise ist die

<sup>1</sup> GORDY, W., J. W. SIMMONS u. A. G. SMITH [Phys. Rev. **74**, 234 (1948)] geben für die Kopplungskonstanten im  $\text{CH}_3\text{Cl}$ -Molekül an  $(eQ \cdot q_{zz})_{\text{Cl}^{35}}/\hbar = -75,13 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$  und  $(eQ \cdot q_{zz})_{\text{Cl}^{37}}/\hbar = -59,03 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$ . Für das  $\text{CH}_3\text{Br}$ -Molekül:  $(eQ \cdot q_{zz})_{\text{Br}^{79}}/\hbar = 577,0 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$  und  $(eQ \cdot q_{zz})_{\text{Br}^{81}}/\hbar = 482,0 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$ .

<sup>2</sup> BLOCH, F.: l. c.

<sup>3</sup> BLOEMBERGEN, N., E. W. PURCELL u. R. V. POUND: Phys. Rev. **73**, 679 (1948). — ROBERTS, R.: Rev. sci. Instrum. **18**, 845 (1947). — POUND, R. V., u. W. D. KNIGHT: Rev. sci. Instrum. **21**, 219 (1950).



folgende: Man läßt einen auf die Frequenz der Kernresonanz abstimmbaren Schwingungskreis, in dessen Spule sich die zu untersuchende Substanz befindet, bei uns etwa 50 g polykristallines Trans-Dichloräthyl, in einer Rückkopplungsschaltung periodisch durch Veränderung des Röhrenarbeitspunktes an- und ausschwingen, wie es in Fig. 1 schematisch dargestellt ist. Die Pendelfrequenz betrug in unserem Falle etwa  $10^6$  der Resonanzfrequenz. Die maximale Schwingungsamplitude wurde durch den Aussteuerungsbereich der Röhrenkennlinie begrenzt und die minimale Amplitude war größenordnungsmäßig das Hundert- bis Tausendfache der Rauschspannung. Dieser Schwingungsbetrieb wird in der Literatur als kohärent bezeichnet<sup>1</sup>. Das nach einer FOURIER-Zerlegung darstellbare Frequenzspektrum dieses Schwingungsvorgangs, bestehend aus einer Trägerfrequenz  $\nu_0$  und einer Reihe von Seitenfrequenzen, je im Abstand der Pendelfrequenz  $\nu_p$ , bestraht nun das in der Spule befindliche Kernsystem. Wählen wir die Pendelfrequenz so, daß sie größer ist als die Linienbreite der Kernresonanz, so entsteht, wenn eine der FOURIER-Frequenzen auf die Kernresonanzfrequenz fällt, die oben beschriebene Magnetisierung des Spinsystems. Dadurch gibt es in der Spule eine zusätzliche Induktionsspannung, welche die Kreisamplitude verkleinert. Dies macht sich besonders in den Zeitpunkten beginnender Entdämpfung, wenn die Kreisamplitude ihre Minimalwerte erreicht hat, bemerkbar, da hierdurch der gesamte Anschwingvorgang verändert wird, wie es in Fig. 1 angedeutet ist. Damit verändert sich auch die gleichgerichtete mittlere Schwingkreisspannung. Um die Resonanzkurve der Kernquadrupollinien auf einem BRAUNschen Rohr beobachten zu können, wurde die Schwingkreisfrequenz synchron mit der Zeitablenkung des BRAUNschen Rohres mit  $50 \text{ sec}^{-1}$  frequenzmoduliert. Man durchläuft dabei 100mal in der Sekunde die Resonanzkurve und

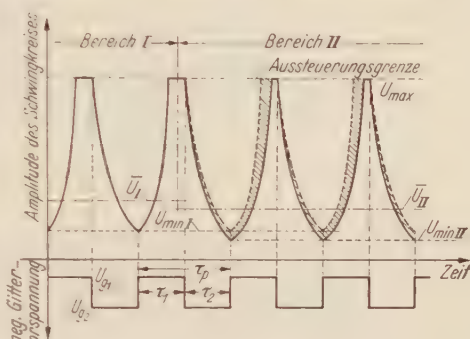


Fig. 1. Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Amplitude des Oszillatorkreises. In den Zeitintervallen  $\tau_1$  schwingt der Sendekreis an und in den Zeitintervallen  $\tau_2$  schwingt er gedämpft aus. Im Bereich I ist der zeitliche Verlauf der Amplitude ohne den Einfluß der Kernresonanz dargestellt. Im Bereich II beeinflusst die Kernresonanzabsorption die Amplitude so, daß der zeitlich gemittelte Spannungswert von  $\bar{U}_I$  auf  $\bar{U}_{II}$  verkleinert wird. Die Pendelfrequenz  $\nu_p$  betrug bei den Cl-Versuchen etwa  $5 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$ ; danach war die Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Schwingungseinsätzen  $\tau_p = \tau_1 + \tau_2 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ sec}$ . In den vorliegenden Versuchen wurde keine rechteckförmige sondern sinusförmige Pendelspannung verwendet; hierdurch wird der zeitliche Verlauf der Amplitude des Schwingkreises nur unwesentlich verändert.

<sup>1</sup> Siehe z. B. KOHN, H.: Jb. drahtl. Telegr. **37**, 51, 98 (1937).

kann diese auf dem Schirm des BRAUNschen Rohres als stehendes Bild (s. Fig. 3) aufzeichnen, wenn man die verstärkte mittlere Kreis- spannung an die Meßplatten legt. Fig. 2 zeigt ein Blockdiagramm der Versuchsanordnung. Die nach dem gleichen Prinzip arbeitende Dezimeterwellenapparatur zur Untersuchung der Bromkernresonanzen wird an anderer Stelle beschrieben werden<sup>1</sup>.

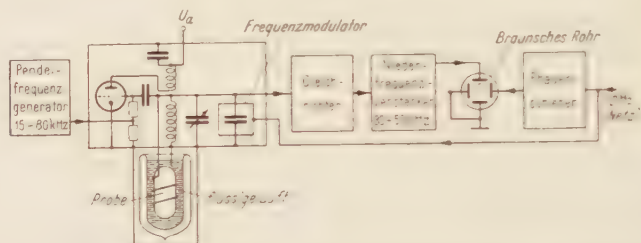


Fig. 2. Prinzipschaltbild zur Messung der Cl-Kernquadrupol-Resonanzfrequenzen. Die Frequenzmodulation wurde durch einen mechanisch schwingenden Kondensator bewirkt. Der überstrichene Frequenzbereich betrug etwa  $5 \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$ . Ein Phasenschieber sorgte dafür, daß die Resonanzkurven, die beim Vor- und Rücklauf des Elektronenstrahls auf dem Schirm des BRAUNschen Rohres geschrieben wurden, zusammenfielen.

Die Frequenzmessungen wurden mit einem Frequenzmesser von ROHDE und SCHWARZ vorgenommen. Ein in den Schwingungskreis induziertes Eichsignal ergibt mit der Schwingungsspannung eine auf dem BRAUNschen Rohr beobachtbare Interferenzfigur. Diese bringt man

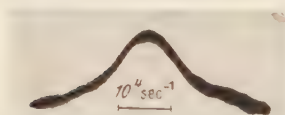


Fig. 3. Photographie einer auf dem Schirm eines Braun'schen Rohres beobachteten Resonanzkurve der  $\text{Cl}^{35}$ -Kernquadrupolresonanzabsorption bei der Frequenz  $\nu = 35,48 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$ . Der insgesamt abgestrichene Frequenzbereich betrug etwa  $5 \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$ . Es sind ungefähr 50 Resonanzfrequenzen über einander photographiert.

mit dem Kernsignal zur Deckung. Nun erscheinen sowohl das Kernsignal als auch das Eichsignal auf der Trägerfrequenz und den Seitenfrequenzen. Als Kriterium dafür, daß das Eichsignal die Frequenz der Kernresonanz hat, und nicht zufällig irgend zwei Seitenfrequenzen aufeinanderfallen, wurde benutzt, daß in diesem und nur in diesem Falle eine kleine Veränderung der Pendelfrequenz nicht zu einer relativen Verschiebung des Eichsignals gegen das Kernsignal führt. Zur Unterscheidung der Quadrupolfrequenzen von Störeffekten wurde durch ein zusätzliches Magnetfeld von einigen hundert Oersted eine ZEEMAN-Aufspaltung der Quadrupolübergänge hervorgerufen. Diese führt infolge der polykristallinen Struktur zu einer Verbreiterung der Linien. Über ZEEMAN Effekte in Einkristallen wird später ausführlich berichtet werden.

<sup>1</sup> DEHMELT, H. G.: Z. Physik (im Druck).

# Meßergebnisse und ihre Diskussion.

Die Ergebnisse der Messungen für die beiden Chlorkernquadrupolfrequenzen bei zwei verschiedenen Temperaturen und die Bromkernquadrupolfrequenzen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Während

Tabelle 1. Kernquadrupolresonanzfrequenzen im Trans-Dichloräthylen und im Methylbromid.

Trans-Dichloräthylen			
Temperatur	$\nu_{\text{Cl}^{35}}$ [ $10^6 \text{ sec}^{-1}$ ]	$\nu_{\text{Cl}^{37}}$ [ $10^6 \text{ sec}^{-1}$ ]	$\nu_{\text{Cl}^{35}}/\nu_{\text{Cl}^{37}}$
$T_1 = (83 \pm 4)^\circ\text{K}$	$35,480 \pm 0,003$	$27,963 \pm 0,003$	$1,2688 \pm 0,0002$
$T_2 = T_1 - \Delta T$ [ $\Delta T = (24 \pm 2)^\circ\text{K}$ ]	$35,540 \pm 0,003$	$28,007 \pm 0,003$	$1,2689 \pm 0,0002$

Methylbromid			
Temperatur	$\nu_{\text{Br}^{79}}$ [ $10^6 \text{ sec}^{-1}$ ]	$\nu_{\text{Br}^{81}}$ [ $10^6 \text{ sec}^{-1}$ ]	$\nu_{\text{Br}^{79}}/\nu_{\text{Br}^{81}}$
$(83 \pm 4)^\circ\text{K}$	$264,45 \pm 0,03$	$220,91 \pm 0,003$	$1,1970 \pm 0,0002$

die Chlorlinien bei dem gewählten Beobachtungsverfahren schwach auf dem BRAUNschen Rohr erschienen (die Linie  $\nu_{\text{Cl}^{37}}$  lag gerade über dem Rauschen und die Linie  $\nu_{\text{Cl}^{35}}$  war etwa 4mal stärker), gaben die Bromisotope bei einer Substanzmenge von 5 g  $\text{CH}_3\text{Br}$  starke Signale. Dies ist auch zu erwarten, da sich ähnlich wie bei den magnetischen Kernresonanzversuchen<sup>1</sup> der für die Absorption verantwortliche imaginäre Anteil  $\kappa''$  der magnetischen Suszeptibilität, solange keine energetische Sättigung des Spinsystems vorliegt, im Maximum der Resonanzkurve zu

$$\kappa'' = \frac{2N_0 \cdot \mu_I^2 \cdot [I(I+1) - m_z \cdot m'_z]}{\mu_0 \cdot 3kT \cdot I^2(2I+1)} \cdot \frac{\nu}{\Delta\nu_H} \quad \text{mit} \quad |m_z - m'_z| = 1 \quad (3)$$

ergibt. Dabei bedeuten  $N_0$  die Anzahl der Quadrupolkerne in der Volumeneinheit,  $\mu_I$  ihr magnetisches Kernmoment,  $I$  ihr mechanisches Drehimpulsmoment in Einheiten  $\hbar$ ,  $\nu$  die Quadrupolresonanzfrequenz und  $\Delta\nu_H$  die Halbwertsbreite der Resonanzkurve. Da  $\Delta\nu_H$  der untersuchten Chlor- und Bromquadrupolresonanzfrequenzen etwa gleich

<sup>1</sup> BLOEMBERGEN, N., E. W. PURCELL u. R. V. POUND: Phys. Rev. **73**, 679 (1948).

† In dieser Formel ist die polykristalline Struktur der Probe bereits berücksichtigt. Der Maßsystemsfaktor  $\mu_0$  hat im cgs-System den Wert 1 und im internationalen Maßsystem den Wert  $0,4\pi \cdot 10^{-6} \text{ Vsec/Amp} \cdot \text{m}$ .  $m_z$  und  $m'_z$  sind die magnetischen Quantenzahlen der beiden miteinander kombinierenden Terme. Die für das  $\text{Cl}^{37}$ -Isotop in  $\text{CHCl}=\text{CHCl}$  aus  $\kappa''$  errechnete Absorptionskonstante hat den Wert  $2 \cdot 10^{-10}/\text{cm}$ .

$10^4 \text{ sec}^{-1}$  betrug und  $\mu_{\text{Br}}, \mu_{\text{Cl}} \approx 3$  sowie  $r_{\text{Br}}, r_{\text{Cl}} \approx 7$  ist, erklärt sich der beobachtete Unterschied der Resonanzspannungen. Eine energetische Sättigung des Resonanzeffektes durch Erhöhung der Hochfrequenzfeldstärke konnte nicht beobachtet werden. Daraus ergibt eine Abschätzung, daß die Spin-Gitter-Relaxationszeiten im Dichloräthylen kleiner als 1 sec und im Methylbromid kleiner als  $10^{-2} \text{ sec}$  sind.

Die Übergangsfrequenzen (vgl. Tabelle 1) stimmen etwa mit den Werten überein, die aus den Quadrupolkopplungskonstanten der freien Moleküle berechnet wurden. Abweichungen davon sind in einer Veränderung der Feldgradienten am Kernort durch den Einfluß der Umgebung im Kristall zu suchen. Dies zeigte sich besonders deutlich bei Untersuchungen am  $\text{CHBr}_3$ -Molekül, die nicht in Tabelle 1 mit aufgenommen wurden. Dort traten für jedes Bromisotop drei benachbarte Übergangsfrequenzen auf, die auf drei kristallographisch verschiedene Umgebungen der Bromkerne schließen lassen. Die Chlorresonanzen wurden in weiteren Chlorverbindungen bisher vergeblich gesucht. Es ist wahrscheinlich, daß beim Vorhandensein verschiedener Chlorumgebungen, wie z. B. im Trichloräthylen, die einzelnen schwächeren Chlorlinien sich leicht der Beobachtung entziehen.

Der Einfluß der Umgebung des Moleküls auf die Quadrupolresonanzlinien macht sich auch in der Temperaturabhängigkeit der Übergangsfrequenzen bemerkbar. Es verschieben sich die Übergangsfrequenzen mit abnehmender Temperatur zu höheren Werten. Für die Chlorisotope wurde dieser Temperatureffekt durch Messung der Übergangsfrequenzen bei zwei verschiedenen Temperaturen untersucht, besonders um eine eventuell vorhandene Abhängigkeit des Frequenzverhältnisses von der Temperatur festzustellen. Innerhalb der Meßgenauigkeit von  $2 \cdot 10^{-4}$  bleibt das Frequenzverhältnis im untersuchten Temperaturbereich konstant. Zur Deutung der Verschiebung der Übergangsfrequenzen mit der Temperatur werden Torsionsschwingungen der als starr gedachten Moleküle im Gitter herangezogen. Derartige Torsionsschwingungen sind aus Anomalien im Verlauf des spezifischen Wärme fester Körper als Funktion der Temperatur bekannt<sup>1</sup> und wurden auch in RAMAN-Spektren in Kristallen gefunden<sup>2</sup>. Ihre Frequenz ist von der Größenordnung  $10^{12} \text{ sec}^{-1}$ , also 10<sup>6</sup>mal höher als die Quadrupolresonanzfrequenzen. Dies bedeutet, daß der Quadrupolkern in einem über die Torsionsschwingungen gemittelten elektrischen Feld steht, dessen Gradient  $q_{zz}(T)$  mit wachsender Temperatur infolge der Temperaturabhängigkeit der Torsionsamplitude dem Betrage nach herabgesetzt wird. Dies gibt nach Gl. (1) den beobachteten Effekt. Aus der gemessenen Frequenz-

<sup>1</sup> Siehe den zusammenfassenden Bericht von A. EUCKEN, Z. Elektrochem. **45**, 126 (1939).

<sup>2</sup> KASTLER, A., u. A. ROUSSET: Phys. Rev. **71**, 455 (1947).



verschiebung erhält man mit der vereinfachenden Annahme, daß die Torsionsschwingungen nur um eine Achse senkrecht zur  $z$ -Richtung erfolgen, in einer Abschätzung die Torsionsfrequenz: Der Feldgradient am Ort des Kerns sei  $\varphi_{zz}(0)$  für das ruhende Molekül. Dann ergibt sich bei einem Torsionswinkel  $\vartheta(t)$  und  $\overline{\vartheta} \ll 1$  für den zeitlich gemittelten Vektorgradienten:

$$\overline{\varphi_{zz}(T)} = \varphi_{zz}(0) \cdot \left( \frac{3}{2} \overline{\cos^2 \vartheta} - \frac{1}{2} \right) \approx \varphi_{zz}(0) \cdot \left( 1 - \frac{3}{2} \overline{\vartheta^2} \right). \quad (4)$$

Da sich herausstellen wird, daß hinsichtlich der Torsionsfrequenz  $\nu_t$  gilt:  $h \cdot \nu_t \ll kT$ , kann man die Schwingung in guter Näherung klassisch<sup>1</sup> behandeln und erhält

$$\frac{1}{2} D \cdot \overline{\vartheta^2} = \frac{1}{2} kT \quad \text{und} \quad \nu_t = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{D}{\Theta}}. \quad (5)$$

Hierin bedeuten  $D$  das Richtmoment und  $\Theta$  das Trägheitsmoment des Moleküls bezüglich der Drehachse. Aus (4) und (5) folgen

$$\overline{\vartheta^2} = \frac{kT}{4\pi^2 \cdot \nu_t^2 \cdot \Theta} \quad (6)$$

und

$$\frac{1}{\varphi_{zz}(0)} \cdot \frac{d\overline{\varphi_{zz}(T)}}{dT} = -\frac{3k}{8\pi^2 \cdot \nu_t^2 \cdot \Theta} = -\frac{3k}{2D} \uparrow. \quad (7)$$

Dies setzen wir näherungsweise gleich dem beobachteten

$$\frac{1}{\nu} \cdot \frac{d\nu}{dT} \approx -10^{-4}/^\circ\text{K},$$

welches wir Tabelle 1 entnehmen und erhalten  $\nu_t \approx 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ .

In der Tabelle 2 ist das vorliegende Chlorquadrupolfrequenzverhältnis mit den Verhältnissen der Chlorquadrupolkopplungskonstanten in verschiedenen freien Molekülen und im freien Chloratom verglichen. Die Ergebnisse im Falle einer C-Cl-Bindung stimmen untereinander in den Fehlergrenzen überein, während sich bei anderen Bindungspartnern kleine Abweichungen zeigen. Der geringe Einfluß des Bindungszustandes<sup>2</sup> läßt die Annahme zu, daß das gemessene Frequenzverhältnis in guter Näherung dasjenige der Chlorkernquadrupolmomente ist.

<sup>1</sup> Eine quantenmechanische Rechnung mit Berücksichtigung unserer Meßergebnisse findet sich bei H. BAYER (Diss. Göttingen, Z. Physik im Druck).

<sup>†</sup> Eine quantenmechanisch zu erwartende Isotopieaufspaltung — wegen des Isotopenmischungsverhältnisses ( $^{135}\text{Cl}/^{137}\text{Cl} = 3:1$  stammt die  $^{135}\text{Cl}$ -Linie zu  $3/4$  aus  $\text{CHCl}^{135}$ ,  $\text{CHCl}^{137}$ -Molekülen und zu  $1/4$  aus  $\text{CHCl}^{135}$  —  $\text{CHCl}^{137}$ -Molekülen) — liegt, wie die Rechnung zeigt, innerhalb der Linienbreite.

<sup>2</sup> TOWNES, GUNTHER-MOHR u. GESCHWIND führen die Abhängigkeit des Verhältnisses der Quadrupolkopplungskonstanten von der chemischen Bindung auf eine Polarisierung des Kerns durch die Elektronenhülle zurück. (Private Mitteilung.)

Tabelle 2. Vergleich der Verhältnisse der Cl-Kernquadrupolkopplungskonstanten in verschiedenen Verbindungen.

Methode	Untersuchte Substanz	$(e \cdot Q \cdot \varphi_{zz})_{\text{Cl}^{35}}$ $(e \cdot Q \cdot \varphi_{zz})_{\text{Cl}^{37}}$
Atomstrahl- resonanzmethode Rotationslinien (cm-Wellen) desgl. " " " Quadrupolfrequenzen in Kristallen	Cl <sup>1</sup>	1,2795 $\pm$ 0,0008
	CH <sub>3</sub> Cl <sup>2</sup>	1,273 $\pm$ 0,004
	FCI <sup>3</sup>	1,2704 $\pm$ 0,004
	BrCl <sup>4</sup>	1,2768 $\pm$ 0,004
	CH <sub>3</sub> Cl <sup>5</sup>	1,2691 $\pm$ 0,0003
	CICN <sup>5</sup>	1,2682 $\pm$ 0,0006
	GeH <sub>3</sub> Cl <sup>5</sup>	1,2670 $\pm$ 0,0005
	CHCl=CHCl <sup>6</sup>	1,2688 $\pm$ 0,0002

In Tabelle 3 ist für die Bromisotope das experimentelle Material aus Rotationslinienuntersuchungen unserem Wert für das Frequenzverhältnis der Bromquadrupollinien im polykristallinen Methylbromid gegenübergestellt. Die Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenzen miteinander überein.

Tabelle 3. Vergleich der Verhältnisse der Br-Kernquadrupolkopplungskonstanten in verschiedenen Verbindungen.

Methode	Untersuchte Substanz	$(e \cdot Q \cdot \varphi_{zz})_{\text{Br}^{79}}$ $(e \cdot Q \cdot \varphi_{zz})_{\text{Br}^{81}}$
Rotationslinien (cm-Wellen) desgl. "	BrCN <sup>7</sup>	1,197 $\pm$ 0,001
	CH <sub>3</sub> Br <sup>8</sup>	1,197 $\pm$ 0,001
	BrCl <sup>9</sup>	1,1963 $\pm$ 0,0015
Quadrupolfrequenzen in Kristallen	CH <sub>3</sub> Br <sup>10</sup>	1,1970 $\pm$ 0,0002

Tabelle 4. Vergleich der Quadrupolkopplungskonstanten von CH<sub>3</sub>Br.

Kern	$eQ \cdot \varphi_{zz} \cdot h$ [ $10^6 \text{ sec}^{-1}$ ]	
	Gas <sup>11</sup>	Kristall <sup>12</sup> (bei 83° K)
Br <sup>79</sup>	577,0	528,90 $\pm$ 0,06
Br <sup>81</sup>	482,0	441,82 $\pm$ 0,06

<sup>1</sup> DAVIS, L., B. T. FELD, C. W. ZABEL u. J. R. ZACHARIAS: Phys. Rev. **76**, 1076 (1949).

<sup>2</sup> GORDY, W., J. W. SIMMONS u. A. G. SMITH: Phys. Rev. **74**, 243 (1948).

<sup>3</sup> GILBERT, D. A., A. ROBERTS u. P. A. GRISWOLD: Phys. Rev. **76**, 1723 (1948).

<sup>4</sup> SMITH, D. F., M. TIDWELL u. D. V. P. WILLIAMS: Phys. Rev. **79**, 1007 (1950).

<sup>5</sup> GESCHWIND, S., R. GUNTHER-MOHR u. C. H. TOWNES: Private Mitteilung.

<sup>6</sup> Vorliegende Messung. Die Angabe in Spalte 3 ist das Verhältnis der Übergangsfrequenzen.

<sup>7</sup> SMITH, A. G., H. RING, W. V. SMITH u. W. GORDY: Phys. Rev. **74**, 370 (1948). — TOWNES, C. H., A. N. HOLDEN u. F. R. MERRITT: Phys. Rev. **74**, 1113 (1948).

<sup>8</sup> GORDY, W., J. W. SIMMONS u. A. G. SMITH: Phys. Rev. **74**, 243 (1948).

<sup>9</sup> SMITH, D. F., M. TIDWELL u. D. V. P. WILLIAMS: Phys. Rev. **79**, 1007 (1950).

<sup>10</sup> Vorliegende Messung. Die Angabe in Spalte 3 ist das Verhältnis der Übergangsfrequenzen.

<sup>11</sup> GORDY, W., J. W. SIMMONS u. A. G. SMITH: Phys. Rev. **74**, 243 (1948).

<sup>12</sup> Vorliegende Messung. Die Werte  $(e \cdot Q \cdot \varphi_{zz})/h$  sind die unter Zugrundelegung von Gl. (2) mit zwei multiplizierten Übergangsfrequenzen.

*Berechnung der Energieeigenwerte und der Übergangsfrequenzen.*

Zur Berechnung der Energieeigenwerte eines Kerns mit dem Drehimpuls  $I \cdot \hbar$  und dem Quadrupolmoment  $eQ$  in einem raumfesten inhomogenen elektrischen Feld ist der Energieoperator erforderlich. Diesen erhält man, wenn man die potentielle Energie einer Ladungsverteilung  $\varrho(x, y, z)$  (Kern) in dem Feld einer äußeren Ladungsverteilung (Elektronen) mit dem Potential  $\varphi(x, y, z)$  ansetzt. Das Koordinatensystem sei so gewählt, daß es in die Hauptachsen des Feldgradienten fällt. Sein Nullpunkt liege im Schwerpunkt der Ladungsverteilung des Kerns. Dann ergibt sich nach einer Entwicklung des Potentials  $\varphi(x, y, z)$  in der Umgebung des Nullpunktes aus dem quadratischen Glied nach Integration über den Kern die Quadrupolwechselwirkungsenergie

$$E(Q) = \frac{1}{2} \left[ \varphi_{xx} \cdot \int_{\text{Kern}} x^2 \cdot \varrho(x, y, z) d\tau + \varphi_{yy} \cdot \int_{\text{Kern}} y^2 \cdot \varrho(x, y, z) d\tau + \right. \\ \left. + \varphi_{zz} \cdot \int_{\text{Kern}} z^2 \cdot \varrho(x, y, z) d\tau \right]. \quad (8)$$

Der Kern hat im klassischen Modell eine um seine Drehimpulsachse rotationssymmetrische Ladungsverteilung  $\varrho(\xi, \eta, \zeta)$ . Das Koordinatensystem  $(\xi, \eta, \zeta)$  liege mit seiner  $\zeta$ -Achse in der Drehimpulsrichtung. Dann ist der um die  $\zeta$ -Achse rotationssymmetrische, spurlose Tensor mit den Elementen

$$\left. \begin{aligned} T_{11} &= \int_{\text{Kern}} (\xi^2 - \frac{1}{3} r^2) \varrho(\xi, \eta, \zeta) d\tau \\ T_{22} &= \int_{\text{Kern}} (\eta^2 - \frac{1}{3} r^2) \varrho(\xi, \eta, \zeta) d\tau \\ T_{33} &= \int_{\text{Kern}} (\zeta^2 - \frac{1}{3} r^2) \varrho(\xi, \eta, \zeta) d\tau \end{aligned} \right\} T_{11} - T_{22} \quad (9)$$

mit

$$r^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$$

dem spurlosen, rotationssymmetrischen Tensor mit den aus den Drehimpulskomponenten gebildeten Elementen

$$L_{\xi}^2 - \frac{1}{3} L^2; \quad L_{\eta}^2 - \frac{1}{3} L^2; \quad L_{\zeta}^2 - \frac{1}{3} L^2 \quad (10)$$

proportional, da beide Tensoren um die  $\zeta$ -Achse rotationssymmetrisch sind. Diese Proportionalität bleibt natürlich bei einer Drehung des Koordinatensystems in das  $(x, y, z)$ -System des Hüllfeldes erhalten, so daß

$$\left. \begin{aligned} T'_{11} &= \int_{\text{Kern}} (x^2 - \frac{1}{3} r^2) \cdot \varrho(x, y, z) d\tau = \text{const} \cdot (L_x^2 - \frac{1}{3} L^2) \\ T'_{22} &= \int_{\text{Kern}} (y^2 - \frac{1}{3} r^2) \cdot \varrho(x, y, z) d\tau = \text{const} \cdot (L_y^2 - \frac{1}{3} L^2) \\ T'_{33} &= \int_{\text{Kern}} (z^2 - \frac{1}{3} r^2) \cdot \varrho(x, y, z) d\tau = \text{const} \cdot (L_z^2 - \frac{1}{3} L^2). \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

ist<sup>1</sup>. Dann folgt aus Gl. (8) wegen  $Aq \rightarrow 0$  (d.h. daß die Ladungen, die das Feld am Kernort erzeugen, außerhalb des Kerns liegen),

$$E(Q) = \frac{1}{2} \cdot \text{const} \cdot (L_x^2 \cdot \varphi_{xx} + L_y^2 \cdot \varphi_{yy} + L_z^2 \cdot \varphi_{zz})^\dagger \quad (12)$$

und daraus durch Einführung der durch  $\hbar$  dividierten Drehimpulsoperatoren der quantenmechanische Energieoperator

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} C \cdot (I_x^2 \cdot \varphi_{xx} + I_y^2 \cdot \varphi_{yy} + I_z^2 \cdot \varphi_{zz}). \quad (13)$$

Da bei Rotationssymmetrie des Feldgradienten um die  $z$ -Achse

$$\varphi_{xx} = \varphi_{yy} = -\frac{1}{2} \varphi_{zz} \quad (14)$$

ist, wird in diesem Falle

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2} C \cdot \varphi_{zz} \left( \frac{1}{2} I_x^2 + \frac{1}{2} I_y^2 + I_z^2 \right). \quad (15)$$

Eigenfunktionen dieses Operators sind die Drehimpulseigenfunktionen  $\psi_{I, m_z}$  mit  $m_z = I, I-1, \dots, -I$ .

Das elektrische Quadrupolmoment ist für die ausgerichtete Funktion  $\psi_{I, I}$  definiert durch

$$eQ = \int_{\text{Kern}} (3z^2 - r^2) \varrho_{I, I} d\tau = C \cdot (I, I | 3I_z^2 - I^2 | I, I) = C \cdot I(2I-1). \quad (16)$$

Damit ist die Konstante  $C$  festgelegt. Für die Energieeigenwerte im rotationssymmetrischen Feld erhalten wir somit

$$E(Q)_{m_z} = \frac{eQ \cdot \varphi_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_z^2 - I(I+1)]^{\dagger\dagger}. \quad (17)$$

Bei halbzahligen Kernspin ergibt Gl. (17)  $(I+1/2)$  Energieeigenwerte, da die beiden Energieeigenwerte für positives und negatives  $m_z$  zusammenfallen. Die Terme sind nicht äquidistant, wie im Falle der Wechselwirkung des Kerns mit einem magnetischen Gleichfeld, sondern ihre Abstände verhalten sich wie:

$$(E_{\pm\frac{1}{2}} - E_{\pm\frac{3}{2}}) : (E_{\pm\frac{3}{2}} - E_{\pm\frac{5}{2}}) : (E_{\pm\frac{5}{2}} - E_{\pm\frac{7}{2}}) \dots = 1:2:3^{\dagger\dagger\dagger}. \quad (18)$$

<sup>1</sup>  $\varrho(x, y, z)$  ist die ins  $(x, y, z)$ -System transformierte Ladungsverteilung  $\varrho(\xi, \eta, \zeta)$ .

<sup>†</sup> Die Konstanten in Gl. (11) und (12) sind identisch.

<sup>††</sup> Die Energiegleichung für rotationssymmetrische Felder folgt auch im Grenzübergang für  $J \rightarrow \infty$  aus der im Atom geltenden Energiegleichung von H. B. G. CASIMIR (On the Interaction between Atomic Nuclei and Electrons, TAYLORS Tweede Genootschap).

<sup>†††</sup> Der magnetische Kreisel hat korrespondenzmäßig im homogenen Magnetfeld eine Larmorpräzessionsfrequenz, die nicht vom Einstellwinkel seiner Achse gegen das Feld abhängig ist. Dagegen geht die klassische Präzessionsfrequenz eines Kreisels mit Quadrupolmoment im inhomogenen rotationssymmetrischen Feld proportional zum Cosinus des Winkels zwischen Kreiselachse und Feldsymmetrieachse. Bei einer Kippung des Quadrupolkreisels um  $180^\circ$  gegen die Feldachse ändert sich seine Energie nicht (Entartung in  $\pm m_z$ ), dagegen ändert seine Präzession ihren Drehsinn.



Die Chlorkerne haben wegen des Kernspins  $I = \frac{3}{2}$  für beide Isotope je zwei Energieniveaus,  $m_z = \pm \frac{1}{2}$  und  $m_z = \pm \frac{3}{2}$ . Welches von den beiden das energetisch höhere ist, hängt vom Vorzeichen des Kernquadrupolmoments und auch des Feldgradienten ab. Der Abstand beider Terme ergibt sich aus Gl. (17) in diesem Falle zu

$$\Delta E = \nu(\pm \frac{3}{2} \leftrightarrow \pm \frac{1}{2}) \cdot h = \frac{1}{2} |e Q \cdot \varphi_{zz}|. \quad (19)$$

Auf Grund der Theorie der homöopolaren Bindung<sup>1</sup> ist der Feldgradient am Chlorkernort auch in dem untersuchten insgesamt unsymmetrischen Molekül CHCl<sub>3</sub> um die CCl-Kernverbindungsline (z-Achse) praktisch rotationssymmetrisch. Es wirken sich im Feldgradienten nur die kernnahen Teile der Hülle aus<sup>2</sup>. Versuche am Trans-Dijodäthylen<sup>3</sup>, aus denen sich, wie später gezeigt werden wird, wegen des größeren Kernspins des Jodkerns ( $I = \frac{5}{2}$ ) diese Abweichung der Rotationssymmetrie berechnen ließ, zeigten, daß sie sehr klein ist<sup>4</sup>.

### Erzwungene Übergänge.

Spontane Übergänge zwischen den Termen können als magnetische Dipolstrahlung wegen des kleinen magnetischen Kernmomentes, und vor allem wegen der relativ kleinen Frequenz, vollständig vernachlässigt werden. Dagegen lassen sich durch Einstrahlung Übergänge erzwingen. In einem magnetischen Wechselfeld  $H_1(t)$  mit einer Komponente senkrecht zur elektrischen Symmetrieachse  $z^\dagger$  erhält man, wenn die Feldfrequenz gleich der Übergangsfrequenz ist, magnetische Dipolübergänge zwischen den Termen, deren  $\Delta m_z = \pm 1$  ist. Die Übergänge sind wie bei den magnetischen Kernresonanzversuchen die Folge der Wechselwirkung des magnetischen Wechselfeldes  $H_1(t)$  mit dem magnetischen Kernmoment  $\mu_I$  und ergeben sich aus einer Störungsrechnung<sup>5</sup> mit

<sup>1</sup> PAULING, L.: Nature of the Chemical Bond. Cornell Univ. Press, Ithaca 1945.

<sup>2</sup> Der Feldgradient ergibt sich aus:  $q_{zz} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \int \frac{3z^2 - r^2}{r^5} \rho_{el} d\tau$ ,  $r$  ist der Abstand des Ladungselementes  $\rho_{el} d\tau$  der Hülle vom Kernschwerpunkt. (Der Maßsystems faktor  $\epsilon_0$  hat im cgs-System den Wert  $1/4\pi$ , im internationalen den Wert  $8,86 \cdot 10^{-12}$  Amp sec Volt · m). Die abgeschlossenen Schalen liefern keinen Beitrag, sondern nur das Bindungselektron.

<sup>3</sup> DEHMELT, H. G.: Diss. Göttingen. — Z. Physik im Druck. — Kurze Mitteilung, Naturwiss. 37, 398 (1950).

<sup>4</sup> Aber auch bei großen Abweichungen von der Rotationssymmetrie bleibt die Proportionalität der Übergangsfrequenzen zu  $Q$  erhalten.

<sup>†</sup> Diese ist bei polykristalliner Struktur der untersuchten Substanz von Ort zu Ort verschieden. Die Komponente von  $H_1(t)$  senkrecht zur z-Achse ist als in der  $x$ -Richtung liegend angenommen.

<sup>5</sup> Die Rechnung entspricht der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Termen eines Protons im homogenen Magnetfeld. RABI, I. I.: Phys. Rev. 51, 652 (1937).

dem Störoperator:

$$\mathcal{H}_{\text{stör}}^{\text{magn}} = - \frac{\mu_I}{I} \cdot H_1(t)_x \cdot I_x. \quad (20)$$

Die Matrixelemente  $\langle m_z | \mathcal{H}_{\text{stör}}^{\text{magn}} | m_z' \rangle$  sind nur von Null verschieden, wenn  $|m_z - m_z'| = 1$  ist. Der einzige Unterschied gegen die magnetischen Kernresonanzversuche im homogenen Magnetfeld ist der, daß in unserem Falle beide zirkularen Anteile, in die man ein linear polarisiertes Wechselfeld, wie es z. B. eine Spule liefert, zerlegen kann, wegen der Entartung der reinen Quadrupolterme Übergänge bewirken<sup>1</sup>.

Übergänge zwischen den Termen können jedoch auch durch einen zeitlich periodischen elektrischen Feldgradienten  $\text{grad } \mathcal{E}_{\text{ext}}$  bewirkt werden, wenn seine Frequenz gleich der Übergangsfrequenz ist. Je nach der Hauptachsenorientierung des eingestrahlichten Feldes zu der des am Kernort vorhandenen Feldgradienten des Molekulfeldes hat der durch die Wechselwirkung mit dem Quadrupolmoment bedingte Störoperator

$$\mathcal{H}_{\text{stör}}^{\text{el}} = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \left[ I_x^2 \cdot \varphi_{st}(t)_{xx} + I_y^2 \cdot \varphi_{st}(t)_{yy} + \dots \right. \\ \left. + I_x I_y \varphi_{st}(t)_{xy} + \dots \right] \quad (24)$$

von Null verschiedene Matrixelemente  $\langle m_z | \mathcal{H}_{\text{stör}}^{\text{el}} | m_z' \rangle$  für  $|m_z - m_z'| = 2$  bzw., wenn das Glied  $q_{st}(t)_{xx}$  oder  $q_{st}(t)_{yy}$  von Null verschieden ist, außerdem auch für  $|m_z - m_z'| = 1$ . Während die Übergänge im magnetischen Wechselfeld für den Nachweis des Resonanzeffekts entscheidend benutzt werden, lassen sich die Übergänge im zeitlich veränderlichen elektrischen Feld für das Zustandekommen eines Spin-Gitter-Relaxationsmechanismus<sup>2</sup>, der den recht kurzen Relaxationszeiten gerecht wird, heranziehen.

### Schlußbemerkungen.

In den vorliegenden Versuchen liegt ein neues robustes Verfahren zur Messung von Kernquadrupolkopplungen vor, das experimentell sehr einfach ist und in seiner Meßgenauigkeit den Hyperfeinstrukturunter-

<sup>1</sup> Dies ist korrespondenzmäßig sofort auf Grund der Winkelabhängigkeit des Präzessionssinnes zu verstehen (s. Anm. †††, S. 412). Dementsprechend kommt es hier auch nicht zu der bei den kernmagnetischen Resonanzversuchen vorhandenen rotierenden Magnetisierung des Spinsystems bei linear polarisierter Einstrahlung, sondern durch Überlagerung zweier entgegengesetzt zueinander rotierender Komponenten zu einer linearen Magnetisierung des Spinsystems in Richtung des magnetischen Wechselfeldes. Diese läuft im Resonanzfalle um  $90^\circ$  phasenverschoben hinter dem Feld her.

<sup>2</sup> Die dazu notwendigen zeitlich veränderlichen Feldanteile kommen durch die statistischen Schwankungen der oben diskutierten Torsionsamplituden zustande. Ausführlichere Rechnungen finden sich bei H. BAYER, I. c.

suchungen an Rotationslinien zumindest gleichwertig ist. Die Messungen an Rotationslinien beschränken sich auf polare Molekeln. Demgegenüber hat man in Kristallen die Möglichkeit auch Strukturen zu untersuchen, wie sie in freien Molekülen nicht existieren. So hat man es z. B. in Komplex-Ionen in der Hand, ein Atom mit solchen Elektronenhüllen zu umgeben, die größtmögliche Feldgradienten liefern. Auf diese Weise lassen sich auch Atome, die im freien Zustande einen S-Grundterm haben, mit einer anderen Elektronenzahl versehen, die zu einer einfachen homöopolaren Bindungskonfiguration mit abschätzbarem<sup>1</sup> Feldgradienten führt. Das Meßverfahren gestattet weiterhin, Einblicke in den Aufbau des festen Körpers zu gewinnen, wie dies am Beispiele der Molekül-Torsionsschwingungen gezeigt worden ist.

Wir danken der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die freundliche Überlassung eines Kathodenstrahloszillographen sowie eines Präzisionsfrequenzmessers.

Göttingen, II. Physikalisches Institut der Universität.

<sup>1</sup> PAULING, L.: Nature of the Chemical Bond. Cornell Univ. Press, Ithaca 1945. — TOWNES, C. H., u. B. P. DAILEY: J. chem. Phys. **17**, 782 (1949). Die von R. V. POUND [Phys. Rev. **79**, 685 (1950)] gefundenen kleinen Quadrupolaufspaltungen von kernparamagnetischen Resonanzlinien kommen auf kompliziertere Weise zustande. In den dort untersuchten Kristallen  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  liegen Bindungstypen vor, in denen die atomeigene Hülle in *erster* Näherung *keinen* Beitrag zum Feldgradienten liefert, denn die  $\text{Li}^+$  und  $\text{Na}^+$ -Ionen haben kugelsymmetrische Elektronenhüllen, während das einzelne Al-Atom in der im  $\text{Al}_2\text{O}_3$  stark vertretenen homöopolaren Struktur vermutlich von nahezu drei orthogonalen *p*-Bindungen umgeben und damit ebenfalls nahezu kugelsymmetrisch ist.

## Bestimmung der Energieverteilung von $\beta$ -Spektren aus Absorptionsmessungen.

Von

HERWIG SCHOPPER, Hamburg.

Mit 6 Figuren im Text.

(Eingegangen am 1. Februar 1951.)

Es wird eine verbesserte Methode zur Bestimmung der Energieverteilung von  $\beta$ -Spektren aus Absorptionsmessungen angegeben. Das Absorptionsgesetz homogener Elektronen wird durch eine parabolische Funktion angenähert, während es in früheren Arbeiten durch eine lineare Funktion dargestellt wurde. Dadurch erhält man das *Maximum der Energieverteilung* annähernd an der richtigen Stelle, während es bei den bisher bekannten Methoden bei zu hohen Energien gefunden wurde. Weiterhin kann man mit Hilfe des neuen Verfahrens eine *endliche Teilchenzahl mit der Energie Null* erhalten, während bei den früheren Methoden die Energieverteilung prinzipiell mit der Teilchenzahl Null beginnen mußte.

Die Auswertung der experimentellen Absorptionskurven wird unter Benutzung einer analytischen Darstellung der Absorptionskurve bei großen Absorberdicken verbessert. Die Brauchbarkeit der Methode wird an Hand einiger Beispiele nachgewiesen, indem die aus der experimentellen Absorptionskurve ermittelte Energieverteilung mit der spektrometrisch bestimmten verglichen wird.

### §1. Einleitung.

Die zuverlässigsten Aussagen über die Energieverteilung von  $\beta$ -Strahlern erhält man bekanntlich mit Hilfe der hochentwickelten  $\beta$ -Spektroskopie. Voraussetzung für die Untersuchung eines radioaktiven Stoffes im  $\beta$ -Spektrographen ist jedoch, daß die Substanzen in Form *starker Präparate* zur Verfügung stehen und daß die *Halbwertszeiten nicht zu klein* sind. Bei einer Reihe von radioaktiven Isotopen sind diese Voraussetzungen aber nicht erfüllt, so daß man gezwungen ist, andere Untersuchungsmethoden anzuwenden. Da sind es vor allem Absorptionsmessungen, mit deren Hilfe die Maximalenergien der  $\beta$ -Spektren aus der maximalen Reichweite mit großer Genauigkeit bestimmt werden können. Darüber hinaus lag es nahe zu versuchen, aus der Form der Absorptionskurve Aussagen über die Energieverteilung des Spektrums zu gewinnen. So konnte in einer früheren Arbeit<sup>1</sup> ein Verfahren angegeben werden, mit dessen Hilfe aus der Form der Absorptionskurve die mittlere Energie des Spektrums bestimmt werden konnte. Die Energieverteilung selbst kann bei  $\beta$ -Strahlen nicht einfach durch Differentiation der Absorptionskurve gefunden werden, wie dies bei  $\alpha$ -Strahlen üblich ist, da eine Gruppe

<sup>1</sup> SCHOPPER, H. Erscheint in *Kunzts Ark. Mat., Astronom. o. Fysik*, Stockholm.



homogener Elektronen *keine einheitliche* Reichweite besitzt. Man kann nur eine maximale Reichweite angeben, deren Definition mehr oder weniger willkürlich ist.

Der erste Versuch, die Energieverteilung selbst aus der Absorptionskurve zu ermitteln, wurde von DAS GUPTA und CHAUDHURY<sup>1</sup> unternommen. Ihrem Verfahren liegen folgende Gedanken zu Grunde: Bringt man zwischen Präparat und Zähler einen Absorber der M.-Absorberdicke <sup>2</sup>  $x$ , so tritt nur ein Teil der Elektronen durch den Absorber, da eine gewisse Zahl von ihnen absorbiert bzw. gestreut wird. Die Gesamtzahl  $I$  von Elektronen, die durch den Absorber tritt, ist daher

$$I = \int_0^{x_0} \Phi(x, R) N(R) dR, \quad (1)$$

wobei  $x_0$  die maximale M.-Reichweite des betreffenden  $\beta$ -Spektrums und  $N(R) dR$  die Zahl von homogenen Elektronen mit einer maximalen M.-Reichweite zwischen  $R$  und  $R + dR$  bedeutet<sup>3</sup>.  $\Phi(x, R)$  ist eine in der M.-Absorberdicke  $x$  monoton abnehmende Funktion, durch die die Absorption derjenigen Gruppe von homogenen Elektronen beschrieben wird, deren maximale M.-Reichweite  $R$  ist<sup>4</sup>.

Um diese Gleichung weiter behandeln zu können, müssen Aussagen über die Funktion  $\Phi(x, R)$  gemacht werden. Absorptionsmessungen homogener Elektronen<sup>5</sup> ergaben, daß  $\Phi(x, R)$  sich als Reihe darstellen läßt:

$$\Phi(x, R) = 1 + a(x/R) + b(x/R)^2 + \dots \quad (2)$$

DAS GUPTA und CHAUDHURY setzen in erster Näherung

$$\Phi(x, R) = 1 - x/R. \quad (3)$$

Das heißt die Zahl homogener Elektronen soll linear mit der M.-Absorberdicke abnehmen. Diese Annahme soll weiter unten einer Kritik unterworfen werden.

<sup>1</sup> DAS GUPTA, N. N. u. A. K. CHAUDHURY: Ind. J. Phys. **22**, 27 (1948).

<sup>2</sup> Üblicherweise wird die Reichweite manchmal in cm, manchmal in g/cm<sup>2</sup> angegeben. Um Verwechslungen zu vermeiden, wird hier für letztere Größe die Bezeichnung *Masse Reichweite* (abgekürzt M.-Reichweite, bezeichnet mit  $R$ ) verwendet. Dies geschieht in Analogie zu der Unterscheidung zwischen dem linearen Absorptionskoeffizienten  $\mu$  (cm<sup>-1</sup>) und dem Massenabsorptionskoeffizienten  $\mu/\rho$  (cm<sup>2</sup> g). Es ist also die (lineare) Reichweite von der gleichen Dimension wie  $1/\mu$  und die M.-Reichweite von der gleichen Dimension wie  $\rho/\mu$ . In gleicher Weise wird auch zwischen (linearer) Absorberdicke (cm) und M.-Absorberdicke (g/cm<sup>2</sup>) unterschieden.

<sup>3</sup> Man beachte den Unterschied zwischen der maximalen M.-Reichweite  $x_0$  des  $\beta$ -Spektrums und der maximalen M.-Reichweite  $R$  einer Gruppe homogener Elektronen.

<sup>4</sup> Der Einfluß der Geometrie wird in § 2 untersucht.

<sup>5</sup> RUTHERFORD, E., J. CHADWICK u. C. D. ELLIS: Radiation from Radioactive Substances, S. 414. 1930.

Setzt man Gl. (3) in (1) ein und differenziert zweimal nach  $x$ , so erhält man

$$N(x) = x \cdot \frac{d^2 I(x)}{dx^2}. \quad (4)$$

Damit kann die Reichweitenverteilung  $N(x)$  aus der experimentellen Absorptionskurve bestimmt werden. Die Energieverteilung wird daraus mit Hilfe der Beziehung

$$N(x) dx = N(E) dE \quad (5)$$

berechnet.

Die praktische Durchführung dieses Verfahrens stößt allerdings auf Schwierigkeiten, da die zweite Ableitung einer experimentellen Kurve nur sehr ungenau bestimmt werden kann. EVANS<sup>1</sup> erweiterte daher die Methode, indem er  $L(x) = \ln I(x)$  setzt, d.h. die logarithmische Darstellung der Absorptionskurve benutzt. Man erhält dann

$$N(x) = x \cdot I(x) \{L''(x) + [L'(x)]^2\}, \quad (6)$$

wobei  $L'$  und  $L''$  die Ableitungen der logarithmischen Darstellung der Absorptionskurve sind. In Gl. (6) bildet die zweite Ableitung nur eine Korrekturgröße, während die Energieverteilung in erster Linie von  $L'$  bestimmt wird.

EVANS benutzte diese Methode, um die Energieverteilung von  $RaE$  zu bestimmen. Die auf diese Weise gewonnene Energieverteilung wurde mit der spektrometrisch bestimmten verglichen. Dabei zeigte sich, daß die Übereinstimmung schlecht ist, obwohl die Absorptionskurve sehr sorgfältig gemessen worden war. Insbesondere zeigte sich, daß das Maximum der Energieverteilung bei zu hohen Energien lag (vgl. Fig. 3). Weiterhin entnimmt man der Gl. (4), daß bei der Energie Null wegen des Faktors  $x$  die Verteilung stets mit der Teilchenzahl Null beginnen muß. Dies ist aber bei vielen Spektren sicher nicht der Fall.

Die Ursache für diese Unstimmigkeiten liegt offenbar in der Annahme, daß die Absorption homogener Elektronen nach einer linearen Funktion erfolgt (Gl. (3)). EVANS stellte fest, daß eine Verbesserung des Verfahrens nur möglich ist, wenn man in der Entwicklung (2) höhere Glieder berücksichtigt. Andererseits aber hatten DAS GUPTA und CHAUDHURY gezeigt, daß man bei Minimale des quadratischen Gliedes in (2) eine Differentialgleichung für  $N(x)$  erhält, die die dritte Ableitung der Absorptionskurve enthält. Letztere ist aber praktisch nicht mehr zu bestimmen.

Da eine prinzipielle Verbesserung der Methode nicht möglich erschien, schlugen HUGHES u. a.<sup>2</sup> ein empirisches Verfahren vor, um eine bessere Übereinstimmung zwischen Spektrometer- und Absorptions-

<sup>1</sup> EVANS, H. D.: Proc. phys. Soc., Lond. A **63**, 575 (1950).

<sup>2</sup> HUGHES, D. J., C. EGGELER u. C. M. HUDDLESTON: Phys. Rev. **75**, 515 (1949).

messungen zu erzielen. Diese Verfasser verschieben das aus der Absorptionskurve ermittelte Maximum der Energieverteilung um einen bestimmten Betrag gegen kleinere Energien. Die Verschiebung beträgt 0,1 MeV bei einer Maximalenergie von 0,6 MeV und nimmt mit der Maximalenergie zu. Dieses Vorgehen erscheint jedoch etwas willkürlich.

## § 2. Ableitung der Gleichung zur Bestimmung der Energieverteilung.

Wie in der Einleitung auseinandergesetzt wurde, rühren die Unstimmigkeiten bei den bisherigen Verfahren in erster Linie von der Annahme her, daß die Absorption *homogener* Elektronen nach einer *linearen Funktion* erfolgen soll. Im folgenden soll gezeigt werden, daß mit Hilfe einer Darstellung, die der tatsächlichen Absorptionskurve der homogenen Elektronen viel näherkommt als die lineare Funktion, eine brauchbare Gleichung zur Berechnung der Energieverteilung gewonnen werden kann. Zu diesem Zweck muß zunächst die Absorption homogener Elektronen näher betrachtet werden.

1. *Absorption homogener Elektronen.* Die Form der Absorptionskurve homogener Elektronen hängt bekanntlich sehr stark von der *Geometrie* der Meßanordnung ab. Um diesen Einfluß auszuschalten, muß eine Standardgeometrie festgelegt werden. Da bei Absorptionsmessungen im allgemeinen schwache Präparate untersucht werden, benutzen die meisten Autoren folgende Anordnung: Ein großflächiges Präparat befindet sich dicht vor den Absorptionsfolien. Der Abstand zwischen Absorber und Zählrohr ist ebenfalls klein.

Um die in einer solchen Anordnung gemessenen Absorptionskurven der  $\beta$ -Spektren analysieren zu können, müßte die Absorptionskurve für homogene Elektronen für die gleiche Anordnung bekannt sein. Dies ist jedoch nicht der Fall, da die Absorption homogener Elektronen stets mit Hilfe eines ausgeblendeten Parallelbündels gemessen wurde. In den früheren Arbeiten wurden daher für die Standardgeometrie ohne weitere Begründung die mit Hilfe von Parallelstrahlen gemessenen Absorptionskurven zugrunde gelegt. Dieses Vorgehen erscheint zunächst bedenklich, da man erwarten sollte, daß die mit einem *Parallelbündel* homogener Elektronen gemessenen Absorptionskurven für die Standardanordnung keine Gültigkeit haben, da die Elektronen im letzteren Falle *diffus* auf die Absorptionsfolien auftreffen. In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> wurde jedoch gezeigt, daß die Absorptionskurven in beiden Fällen praktisch übereinstimmen<sup>2</sup>. Dies liegt daran, daß bei parallelen Elektronenstrahlen nur

<sup>1</sup> Siehe a. a. O.

<sup>2</sup> Da für die Standardgeometrie keine Absorptionskurven homogener Elektronen vorliegen, wurden für den Vergleich die von E. BLEULER und W. ZÜNTI [H. P. A. 19, 375 (1946)] auf halbempirischem Wege ermittelten Kurven zugrunde gelegt.

die Bündelbegrenzung eine Rolle spielt, während in der Standardanordnung die Größe der Absorber maßgebend ist (sie sind meist etwas größer als die Präparatfläche), da dadurch eine gewisse Zahl von Elektronen in den Zähler hineingestreut wird. Es können also tatsächlich die mit Hilfe von ausgeblendeten Parallelbündeln gemessenen Absorptionskurven für homogene Elektronen in guter Näherung auch bei der Standardanordnung zugrunde gelegt werden.

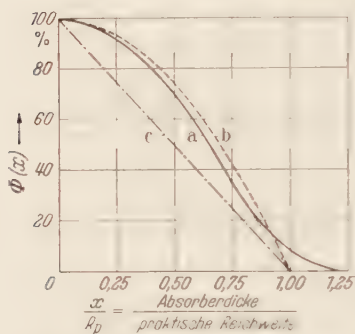


Fig. 1. Absorption homogener Elektronen.  
a Experimentelle Kurve nach MARSHALL  
und WARD<sup>1</sup>, b Parabelnähierung,  
c Lineare Näherung nach DAS GUPTA  
und CHAUDHURY<sup>2</sup>.

Als nächstes erhebt sich die Frage, wie die experimentell ermittelten Absorptionskurven am besten analytisch angenähert werden können. Eine gemessene Absorptionskurve für homogene Elektronen ist in Fig. 1 dargestellt. Weiterhin ist die Gerade eingezeichnet, durch die bei den bisherigen Verfahren diese Absorptionskurve angenähert wurde. Man erkennt, daß eine Parabel der wahren Absorptionskurve viel näher kommt als die Gerade. Daher wurde die Funktion  $\Phi(x, R)$  in folgender Weise angenähert:

$$\Phi(x, R) = 1 - (x/R)^2. \quad (7)$$

2. Die Differenzialgleichung für  $N(x)$ . Es soll zunächst eine Gleichung zur Berechnung der Verteilung der M.-Reichweiten abgeleitet werden unter der Annahme, daß die Absorption homogener Elektronen durch Gl. (7) dargestellt werden kann. Setzt man (7) in (1) ein, so erhält man:

$$I(x) = \int_0^x N(R) dR - x^2 \int_0^x N(R)/R^2 \cdot dR.$$

Durch dreimalige Differentiation nach  $x$  ergibt sich:

$$I'(x) = -N(x) - 2x \int_0^x N(R)/R^2 \cdot dR + N(x) = -2x \int_0^x N(R)/R^2 \cdot dR$$

$$I''(x) = -2 \int_0^x N(R)/R^2 \cdot dR + 2N(x)/x$$

$$I'''(x) = 2N(x)/x^2 - 2N(x)/x^2 + 2/x \cdot \frac{dN(x)}{dx},$$

also

$$\frac{dN(x)}{dx} = \frac{x}{2} \cdot I'''(x).$$

<sup>1</sup> MARSHALL, J. S., u. A. G. WARD: Canad. J. Res., A, 15, 39 (1937).

<sup>2</sup> Siehe a. a. O.



Durch Integration erhält man:  $N(x) = \frac{1}{2} \int_{x_0}^x x \cdot I'''(x) \cdot dx$ . Das Integral kann durch partielle Integration umgeformt werden:

$$N(x) = -x_0/2 \cdot I''(x_0) + x/2 \cdot I''(x) - \frac{1}{2} \int_{x_0}^x I''(R) dR$$

$$2 \cdot N(x) = -x_0 \cdot I''(x_0) + x \cdot I''(x) + I'(x_0) - I'(x). \quad (8)$$

Da die Absorptionskurve eines  $\beta$ -Spektrums im allgemeinen an ihrem Ende eine Nullstelle von höherer als dritter Ordnung hat<sup>1</sup>, sind die beiden konstanten Glieder in Gl. (8) gleich Null zu setzen. Als endgültige Gleichung ergibt sich also

$$2N(x) = x \cdot I''(x) - I'(x). \quad (9)$$

Ein Vergleich von (9) mit (4) gestattet schon an dieser Stelle einige qualitative Aussagen über das neue Verfahren. Man erkennt, daß sich (9) nur um das Glied  $-I'(x)$  von (4) unterscheidet.  $I'(x)$  ist bei  $\beta$ -Absorptionskurven stets negativ und sein Betrag nimmt im allgemeinen mit zunehmender Absorberdicke monoton ab. Die Reichweitenverteilung nach (9) erhält man daher aus derjenigen nach (4), indem man ein additives Glied hinzufügt, das bei kleinen M.-Absorberdicken groß ist und bei der maximalen M.-Reichweite Null wird. Dies bedeutet eine Verschiebung des Maximums der Verteilung der M.-Reichweiten gegen kleinere M.-Reichweiten. Die Verteilung der M.-Reichweiten kann mit dem Werte Null oder einem endlichen Wert beginnen, je nachdem ob die erste Ableitung der gemessenen Absorptionskurve  $I'(0)$  Null oder endlich ist. Damit sind die beiden wesentlichsten Unstimmigkeiten der früheren Verfahren beseitigt. Daß diese Überlegung nicht nur qualitativ richtig ist, soll später an konkreten Beispielen gezeigt werden.

### § 3. Auswertung der experimentellen Absorptionskurven.

Um Gl. (9) auszuwerten, muß  $I'$  und  $I''$  aus der experimentellen Absorptionskurve bestimmt werden. Dies kann auf verschiedene Weise geschehen.

a) Die beiden Ableitungen werden direkt aus der graphischen Darstellung der Absorptionskurve bestimmt. Der Nachteil dieses Verfahrens wurde von DAS GUPTA und CHAUDHURY und EVANS angegeben (s. § 1).

b) Nach EVANS<sup>2</sup> setzt man  $L(x) = \ln I(x)$ . Gl. (9) geht dann über in

$$2N(x) = I(x) \{x(L'^2 + L'') - L'\}. \quad (10)$$

<sup>1</sup> SCHOPPER, H.: Erscheint in Kürze in Ark. Mat., Astronom. o. Fysik, Stockholm. — HUGHES, D. J., C. EGGELER u. C. M. HUDDLESTON: Phys. Rev. **75**, 515 (1949).

<sup>2</sup> Siehe a. a. O.

$L'$  und  $L''$  sind die Ableitungen der logarithmischen Darstellung der Absorptionskurve. Dieses Verfahren versagt bei großen Absorberdicken, da dann die Bestimmung der beiden Ableitungen zu ungenau wird.

c) In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> wurde gezeigt, daß sich die Absorptionskurve von  $\beta$ -Spektren durch den Ausdruck

$$I(x) = \text{const } E^n \quad (11)$$

darstellen läßt, wobei  $E$  die Energie derjenigen Elektronen ist, deren M.-Reichweite gleich der M.-Absorberdicke  $x$  ist.  $n$  ist eine Konstante.  $E$  kann mit Hilfe der Beziehung<sup>2</sup>  $E = 1,92 \sqrt{x^2 + 0,22x}$  ( $E$  in MeV und  $x$  in g/cm<sup>2</sup>) durch die M.-Absorberdicke  $x$  ausgedrückt werden. Dabei ist für die M.-Reichweite die jeweilige noch vorhandene M.-Restreichweite einzusetzen, also  $E(x) = 1,92 \sqrt{(x_0 - x)^2 + 0,22(x_0 - x)}$ . Aus Gl. (11) erhält man dann

$$I(x) = \text{const} \{(x_0 - x)^2 + 0,22(x_0 - x)\}^{n/2}. \quad (12)$$

Die Konstante  $n$  wird aus der Absorptionskurve durch doppellogarithmische Auftragung gefunden (Abszisse =  $\ln \frac{1}{I}$ , Ordinate =  $\ln I$ ). Man erhält eine Gerade, deren Neigung  $n$  liefert.

Setzt man (12) in (9) ein, so erhält man für die Reichweitenverteilung den analytischen Ausdruck:

$$N(x) \cdot \text{const} = n \{(x_0 - x)^2 + 0,22(x_0 - x)\}^{\frac{n-1}{2}} \cdot (x_0 + 0,11) + \left. \begin{aligned} &+ n(n-2) \{(x_0 - x)^2 + 0,22(x_0 - x)\}^{\frac{n-2}{2}} \cdot (x_0 - x + 0,11)^2 \cdot x. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Aus dieser Gleichung erhält man vor allen Dingen die Energieverteilung für hohe Energien verhältnismäßig genau. Feinheiten der Absorptionskurve bei kleinen Absorberdicken werden durch diese Darstellung allerdings unterdrückt. Am zweckmäßigsten erwies es sich daher, die Methoden b) und c) zu kombinieren. Die Reichweitenverteilung bei kleinen Absorberdicken wurde mit Hilfe der Gl. (10), bei mittleren und großen Dicken aus Gl. (13) bestimmt.

#### § 4. Bestimmung der Energieverteilung von $RaE$ , $P^{32}$ , $UX_1$ - $UX_2$ und $Y^{90}$ + $Sr^{90}$ .

Um die Brauchbarkeit des oben beschriebenen Verfahrens zu zeigen, wurden die Energieverteilungen von vier  $\beta$ -Strahlern aus der Absorp-

Tabelle 1.

	$RaE$	$P^{32}$	$UX_1$	$Y^{90}$
$n$	5,85	4,65	4,25	4,09
$x_0$ [g/cm <sup>2</sup> ]	0,513	0,788	1,094	1,107

<sup>1</sup> SCHOPPER, H.: siehe a. a. O.

<sup>2</sup> FLAMMERSFELD, A.: Z. Naturforschg. 2a, 370 (1947).

tionskurve (Standardanordnung!) bestimmt und mit den spektrometrisch gemessenen verglichen. Die Absorptionskurven wurden in einer früheren Arbeit<sup>1</sup> gemessen und sind in Fig. 2 dargestellt. Die aus der

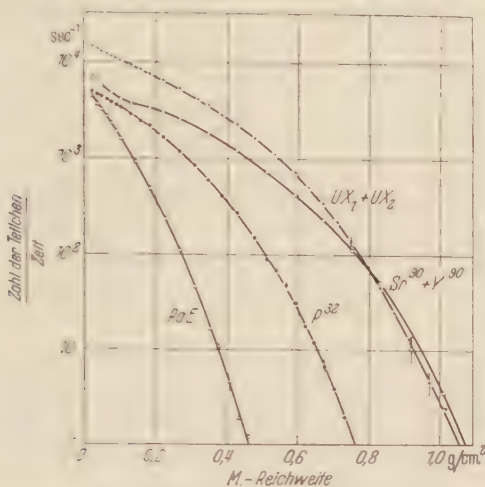


Fig. 2. Absorptionskurven von  $RaE$ ,  $Pa$ ,  $Sr^{90} + Y^{90}$ ,  $UX_1 + UX_2$  (Nulleffekt abgezogen, Standardgeometrie, Aluminiumabsorber).

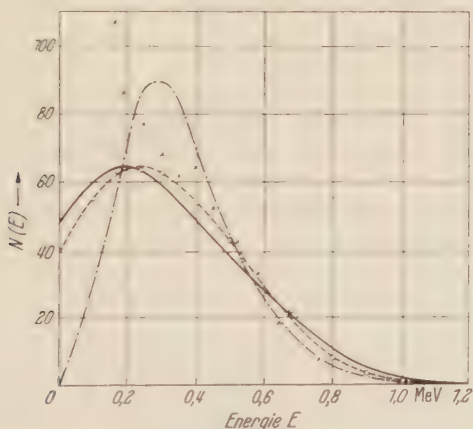


Fig. 3. Energieverteilung von  $RaE$ . Spektromettermessung nach K. SIEGBAHN<sup>2</sup> —; Absorptionsmessung nach EVANS<sup>3</sup> - - - -; nach DAS GUPTA und CHAUDHURY<sup>4</sup>  $\times \times \times$ ; in dieser Arbeit bestimmt  $o - - - o$ .

doppellogarithmischen Auftragung gefundenen Werte für  $n$  sind zusammen mit den maximalen M-Reichweiten in Tabelle 1 angegeben.

<sup>1</sup> SCHOPPER, H.: Siehe a. a. O.

<sup>2</sup> SIEGBAHN, K.: Phys. Rev. **70**, 127 (1946).

<sup>3</sup> Siehe a. a. O.

<sup>4</sup> Siehe a. a. O.

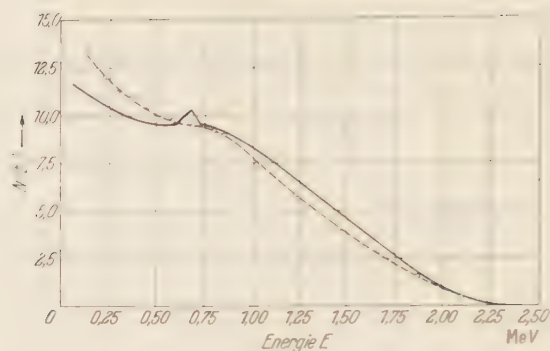


Fig. 4. Energieverteilung von  $UX_1 + UX_2$ . (Ausgezogene Kurve Spektrometermessung nach MARSHALL<sup>1</sup>.)

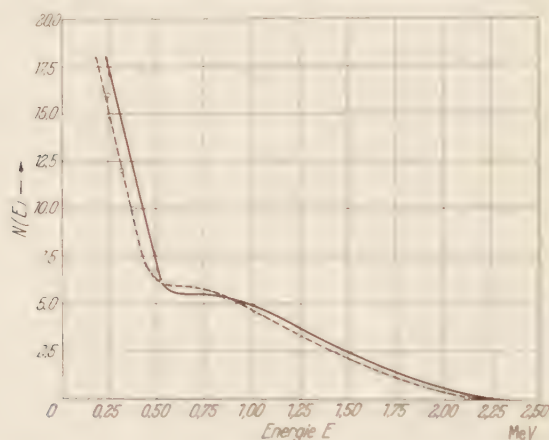


Fig. 5. Energieverteilung  $Sr^{90} + Y^{90}$ . (Ausgezogene Kurve Spektrometermessung nach MEYERHOF<sup>2</sup>.)

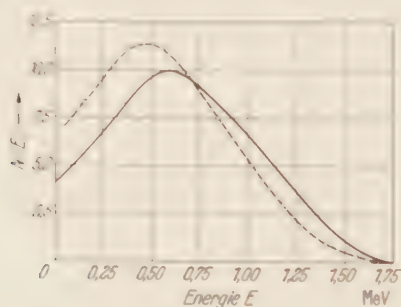


Fig. 6. Energieverteilung von  $P^{32}$ . (Ausgezogene Kurve Spektrometermessung nach NEARY<sup>3</sup>.)

<sup>1</sup> MARSHALL, J. S.: Proc. roy. Soc., Lond. A **173**, 391 (1939).

<sup>2</sup> MEYERHOF, W. E.: Phys. Rev. **74**, 621 (1948).

<sup>3</sup> NEARY, G. J.: Proc. roy. Soc., Lond. A **175**, 71 (1940).



Die aus Gl. (5), (10) und (13) ermittelten Energieverteilungen sind in Fig. 3–6 zusammen mit den spektrometrisch bestimmten Verteilungen dargestellt. Als Energie-Reichweiten-Beziehung wurde die FLAMMERS-FELDSche Gleichung<sup>1</sup>  $E = 1,92 \sqrt{R^2 + 0,22R}$  benutzt.

Besonders das Beispiel  $RuE$  zeigt die Verbesserung, die die neue Methode gegenüber den bisherigen bietet. Das Maximum der Energieverteilung wird annähernd an der richtigen Stelle gefunden und die Extrapolation auf die Energie 0 liefert eine von 0 verschiedene Teilchenzahl. Auch der übrige Verlauf der Kurve stimmt mit den spektrometrischen Messungen besser überein als die bisher ermittelten Verteilungen. Bei den anderen drei Beispielen ist die Übereinstimmung der beiden Verteilungen in Anbetracht der experimentellen Fehlerquellen (Selbstabsorption, Rückstreuung, Absorption in der Zählrohrwand) gleichfalls zufriedenstellend.

Diese Arbeit entstand im Anschluß an Untersuchungen, die im Laboratorium Meitner, Königlich Technische Hochschule in Stockholm, ausgeführt wurden. Deshalb möchte ich auch an dieser Stelle Frau Prof. MEITNER für viele Ratschläge und lehrreiche Diskussionen danken.

*Hamburg, Physikalisches Staatsinstitut.*

<sup>1</sup> Siehe a. a. O.

## Zur Theorie der Beugung elektromagnetischer Wellen.

Von

HANS SEVERIN, Göttingen.

Mit 2 Figuren im Text.

(Eingegangen am 12. Februar 1951.)

Mit Hilfe GREENScher Tensoren werden die Randwertformeln des elektromagnetischen Beugungsproblems hergeleitet, die die Berechnung des Feldes im Raum aus der Tangentialkomponente der elektrischen *oder* magnetischen Feldstärke auf der Hüllfläche gestatten. Bei ihrer näherungsweisen Anwendung erfüllt die Lösung die MAXWELLSchen Gleichungen für beliebige „Randwerte“ und reproduziert diese, wenn man mit dem Aufpunkt auf die Randfläche geht.

### Einleitung.

Die KIRCHHOFFsche Beugungstheorie ist ursprünglich zur Beschreibung lichtoptischer Beugungserscheinungen entwickelt worden. Da sich bei Lichtwellen die Beobachtung im allgemeinen nur auf kleine Beugungswinkel erstreckt — bei größeren Winkeln wird die Intensität vernachlässigbar klein —, liefert die zunächst nur für skalare Wellenfunktionen geltende KIRCHHOFFsche Formel gute Übereinstimmung mit der Erfahrung. Sind Wellenlänge und lineare Dimensionen des beugenden Hindernisses von derselben Größenordnung, so ist die KIRCHHOFFsche Theorie wegen ihres skalaren Charakters nur auf die Behandlung akustischer Aufgaben zugeschnitten.

Als Ausgangspunkt zur näherungsweisen Berechnung elektromagnetischer Beugungserscheinungen benutzt man Formeln, die gestatten, das Feld innerhalb eines Raumgebietes anzugeben, wenn die Tangentialkomponenten von  $\vec{E}$  und  $\vec{H}$  auf der Randfläche bekannt sind. Die zunächst strengen Ausdrücke führen bei ihrer Anwendung im KIRCHHOFFschen Sinn — abgesehen von der physikalischen Unzulänglichkeit der erforderlichen Annahmen — auf dieselben rein *mathematischen* Schwierigkeiten wie die bekannte KIRCHHOFFsche Formel. Dort lassen sich diese Schwierigkeiten beheben nach der von SOMMERFELD angegebenen Methode der GREENschen Funktion. Im folgenden wird dieses Verfahren auf vektorielle Probleme erweitert und gezeigt, daß sich die den Vektorformeln bisher anhaftenden mathematischen Schwierigkeiten in ähnlicher Weise mit Hilfe GREENscher Tensoren beseitigen lassen.

Bei der näherungsweisen Anwendung erlauben die Vektorformeln in ihrer bisherigen Form eine Anpassung an bestimmte Reflexionseigen-

schaften des Schirmes nicht. Die hier abgeleiteten Ausdrücke beziehen sich dann auf den beim Experimentieren mit elektromagnetischen Zentimeterwellen praktisch allein wichtigen Fall eines vollkommen reflektierenden Schirmes. Sie erweisen sich für den Spezialfall einer senkrecht auf den Schirm treffenden ebenen Welle identisch mit Formeln, die in früheren Arbeiten zur Beschreibung des beobachteten Beugungsfeldes herangezogen wurden und die auf dem HUYGHENSchen Prinzip basierten.

### § 1. Die skalaren Formeln.

Die aus der Lichtoptik geläufige KIRCHHOFFSche Formel

$$-4\pi u(P) = \iint \left\{ u(Q) \frac{\partial}{\partial n} \frac{e^{-ikr}}{r} - \frac{\partial u(Q)}{\partial n} \frac{e^{-ikr}}{r} \right\} df_Q, \quad (1)$$

$$r = r_{PQ} = \sqrt{(x-\xi)^2 + (y-\eta)^2 + (z-\zeta)^2}$$

( $n$  = äußere Normale) gestattet, die Lösung der Wellengleichung

$$\Delta u + k^2 u = 0 \quad (2)$$

in einem Raumgebiet anzugeben, wenn  $u$  und  $\partial u / \partial n$  auf der Randfläche des Gebietes bekannt sind. Bei der näherungsweise Anwendung der zunächst strengen Formel (1), z.B. zur Berechnung akustischer Beugungserscheinungen, ergibt sich als mathematische Schwierigkeit, daß man  $u$  und  $\partial u / \partial n$  auf der Integrationsfläche nicht unabhängig voneinander vorgeben kann. Vielmehr ist schon durch die Wahl von  $u$  oder  $\partial u / \partial n$  auf der Integrationsfläche  $u$  im gesamten Integrationsgebiet bestimmt, also sind auch die Werte  $\partial u / \partial n$  bzw.  $u$  auf dessen Berandung festgelegt. Insbesondere hat z.B. die Annahme  $u(Q) - \frac{\partial u(Q)}{\partial n} = 0$  schon für ein endliches Stück der Integrationsfläche wegen (2) notwendig zur Folge, daß  $u(P)$  überall identisch gleich Null ist. Bei der approximativen Anwendung von (1) nach KIRCHHOFF erhält man eine Funktion  $u(P)$ , die der Wellengleichung exakt, den angenommenen Randwerten jedoch nicht genügt.

Um die wirkliche Lösung des Randwertproblems, nämlich die Berechnung von  $u$  im Raum aus den Werten von  $u$  oder  $\partial u / \partial n$  auf dem Rand, hinschreiben zu können, bedarf man einer sog. GREENSchen Funktion  $G^{(v)}(P, Q)$ , die sich im Aufpunkt  $P$  wie  $1/r$  verhält, auf der Integrationsfläche einer der Bedingungen

$$G^{(1)}(P, Q) = 0, \quad (3a) \quad \frac{\partial G^{(2)}(P, Q)}{\partial n} = 0 \quad (3b)$$

genügt und im Unendlichen die SOMMERFELDSche Ausstrahlungsbedingung erfüllt. Ausgehend vom GREENSchen Satz

$$\iiint \{u \Delta v - v \Delta u\} d\tau = \iint \left\{ u \frac{\partial v}{\partial n} - v \frac{\partial u}{\partial n} \right\} df \quad (4)$$

erhält man, wenn  $u$  und  $v$  der Wellengleichung (2) genügen und  $v$  im Aufpunkt  $P$  wie  $1/r$  unendlich wird

$$-4\pi u(P) = \iint \left\{ u(Q) \frac{\partial v(P, Q)}{\partial n} - \frac{\partial u(Q)}{\partial n} v(P, Q) \right\} df_Q. \quad (5)$$

Setzt man  $v(P, Q)$  gleich der Einpollösung

$$v(P, Q) = \frac{e^{-ikr_{PQ}}}{r_{PQ}},$$

so entsteht aus (5) die KIRCHHOFFsche Formel (1). Nimmt man indessen für  $v(P, Q)$  eine der GREENSchen Funktionen  $G^{(v)}(P, Q)$ , so folgen die Ausdrücke

$$4\pi u^{(1)}(P) = - \iint u(Q) \frac{\partial G^{(1)}(P, Q)}{\partial n} df_Q, \quad (6a)$$

$$4\pi u^{(2)}(P) = \iint \frac{\partial u(Q)}{\partial n} G^{(2)}(P, Q) df_Q, \quad (6b)$$

die gegenüber (5) nur noch  $u(Q)$  bzw.  $\frac{\partial u(Q)}{\partial n}$  unter dem Integral enthalten und somit die Lösung der oben gestellten Aufgabe darstellen.

Praktische Bedeutung haben sie nur für den Fall, daß die Begrenzung des Integrationsgebietes eine Ebene ist; dann läßt sich nämlich die GREENSche Funktion einfach nach dem Spiegelprinzip herstellen, indem man

$$G^{(v)} = \frac{e^{-ikr}}{r} \mp \frac{e^{-ikr'}}{r'}, \quad v = 1, 2, \quad (7a)$$

$$r' = \sqrt{(x-\xi)^2 + (y-\eta)^2 + (-z-\zeta)^2} \quad (7b)$$

setzt. Damit ergibt sich aus (6a) und (6b)

$$2\pi u^{(1)}(P) = - \iint u(Q) \frac{\partial}{\partial n} \frac{e^{-ikr}}{r} df_Q, \quad (8a)$$

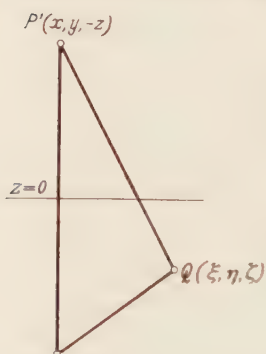
$$2\pi u^{(2)}(P) = \iint \frac{\partial u(Q)}{\partial n} \frac{e^{-ikr}}{r} df_Q, \quad (8b)$$

und der Vergleich mit (1) zeigt, wie wegen (7a) und (7b) nicht anders zu erwarten war, daß

$$u(P) = \frac{1}{2} \{ u^{(1)}(P) + u^{(2)}(P) \}. \quad (9)$$

## § 2. Die vektoriellen Formeln in ihrer bisherigen Form.

Die der skalaren KIRCHHOFFschen Formel (1) entsprechenden vektoriellen Ausdrücke, die als Grundlage für die näherungsweise Behandlung elektromagnetischer Beugungsprobleme dienen, sind zuerst von



$P(x, y, z)$

Fig. 1. Spiegelung von  $P$  an der Ebene  $z=0$ .

$P(x, y, z) \dots Q(\xi, \eta, \zeta) = r,$   
 $Q(\xi, \eta, \zeta) \dots P'(x, y, -z) = r'.$



KOTTLER<sup>1</sup> und später von anderen Autoren<sup>2</sup> angegeben worden. Die Formeln

$$\left. \begin{aligned} 4\pi \mathfrak{E}(P) &= -\operatorname{rot}_P \iint d\mathfrak{f}_Q \times \mathfrak{E}(Q) \frac{e^{-ikr}}{r} + \\ &\quad + \frac{1}{ik} \operatorname{rot}_P \operatorname{rot}_P \iint d\mathfrak{f}_Q \times \mathfrak{H}(Q) \frac{e^{-ikr}}{r} \\ 4\pi \mathfrak{H}(P) &= -\operatorname{rot}_P \iint d\mathfrak{f}_Q \times \mathfrak{H}(Q) \frac{e^{-ikr}}{r} - \\ &\quad - \frac{1}{ik} \operatorname{rot}_P \operatorname{rot}_P \iint d\mathfrak{f}_Q \times \mathfrak{E}(Q) \frac{e^{-ikr}}{r} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

gestatten, die Lösung der MAXWELLSchen Gleichungen

$$-ik \mathfrak{E} = \operatorname{rot} \mathfrak{H}, \quad ik \mathfrak{H} = \operatorname{rot} \mathfrak{E} \quad (11)$$

für ein Raumgebiet anzugeben, wenn die Tangentialkomponenten von  $\mathfrak{E}$  und  $\mathfrak{H}$  auf dessen Randfläche bekannt sind. Will man die zunächst wieder strenge Lösung (10) im KIRCHHOFFSchen Sinne zur näherungsweisen Berechnung elektromagnetischer Beugungsprobleme anwenden, so ergeben sich dieselben mathematischen Schwierigkeiten wie bei der skalaren Formel (1). Wie in einem abgeschlossenen Gebiet ohne Quellen das Schallfeld völlig bestimmt ist durch Vorgabe von  $u$  oder  $\partial u / \partial n$  auf der Begrenzung des Gebietes, so ist ganz entsprechend das elektromagnetische Feld eindeutig bestimmt durch die Werte der Tangentialkomponenten von  $\mathfrak{E}$  oder  $\mathfrak{H}$  auf der Randfläche. Bei approximativer Anwendung von (10) erhält man für beliebig angenommene Randwerte  $\mathfrak{E}(Q)$ ,  $\mathfrak{H}(Q)$  zwar eine exakte Lösung der MAXWELLSchen Gl. (11), jedoch reproduzieren sich dabei die angenommenen Randwerte nicht. Die den skalaren Formeln (6a) und (6b) entsprechenden vektoriellen Ausdrücke, die eine Berechnung von  $\mathfrak{E}$  und  $\mathfrak{H}$  im Raum aus dem Wert von  $\mathfrak{E}_{\text{tang}}$  oder  $\mathfrak{H}_{\text{tang}}$  auf der Randfläche gestatten würden, sind bisher nicht bekannt. Es wird im folgenden gezeigt, daß diese wirkliche Lösung des Randwertproblems genau wie im skalaren Fall - wenigstens im mathematischen Sinn existiert.

### § 3. Die vektoriellen Formeln in ihrer neuen Form, zunächst für den Spezialfall der Ebene.

Die Vektorformeln (10) lassen sich aus einer Identität gewinnen, die das vektorielle Analogon zum GREENSchen Satz (4) darstellt und die man erhält, indem man den GAUSSSchen Satz auf den Vektor  $\mathfrak{U} \times \operatorname{rot} \mathfrak{B} \dagger$

<sup>1</sup> KOTTLER, F.: Ann. Phys. (4) **71**, 457 (1923).

<sup>2</sup> STRATTON, J. A., u. L. J. CHU: Phys. Rev. **56**, 99 (1949). — ZUHRT, H.: Frequenz **1**, 33 (1947). — FRANZ, W.: Z. Physik **125**, 563 (1949).

†  $\mathfrak{U}$  und  $\mathfrak{B}$  sind zwei Vektorfunktionen, die mit ihren ersten und zweiten Ableitungen innerhalb eines abgeschlossenen Gebietes und auf seiner Randfläche überall stetig sind.

anwendet und von der entstehenden Gleichung die entsprechende mit vertauschtem  $\mathfrak{U}$  und  $\mathfrak{B}$  subtrahiert:

$$\left. \begin{aligned} & \iiint \{ \mathfrak{B} \cdot \text{rot rot } \mathfrak{U} - \text{rot rot } \mathfrak{B} \cdot \mathfrak{U} \} d\tau \\ & = - \iint \{ \mathfrak{B} \cdot \text{rot } \mathfrak{U} \times d\mathfrak{f} + \text{rot } \mathfrak{B} \cdot \mathfrak{U} \times d\mathfrak{f} \} \dagger. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Versteht man unter  $\mathfrak{U}$  einen der beiden elektromagnetischen Feldvektoren und setzt für  $\mathfrak{B}$  eine divergenzfreie Quellfunktion an, deren Komponenten der Wellengleichung (2) genügen, z. B.

$$\mathfrak{B} = \text{rot}_P \mathfrak{a} \frac{e^{-ikr}}{r} \dagger \dagger, \quad (13)$$

so verschwindet die linke Seite in (12) und man erhält, da der willkürliche Einheitsvektor  $\mathfrak{a}$  ein allen Termen gemeinsamer Faktor ist und somit herausfällt,

$$\text{rot rot} \iint \frac{e^{-ikr}}{r} d\mathfrak{f} \times \mathfrak{U} + \text{rot} \iint \frac{e^{-ikr}}{r} d\mathfrak{f} \times \text{rot } \mathfrak{U} = 0, \quad (14)$$

wobei die Integration über die Randfläche und die Oberfläche einer kleinen den Aufpunkt  $P$  ausschließenden Kugel zu erstrecken ist. Bei der Integration über diese kann man wegen der Stetigkeit von  $\mathfrak{U}$  den Wert auf der Kugelfläche ersetzen durch den Wert  $\mathfrak{U}_P$ , den die Funktion im Mittelpunkt annimmt. Dann liefert offenbar der erste Term keinen Beitrag, da die Werte von  $d\mathfrak{f} \times \mathfrak{U}_P$  auf der Kugeloberfläche paarweise mit entgegengesetztem Vorzeichen auftreten. Das zweite Glied gibt, da auf der Fläche  $d\mathfrak{f} \cdot \text{rot } \mathfrak{U}_P = 0$  ist, als Gesamtbeitrag der kleinen Kugel  $4\pi \text{rot } \mathfrak{U}_P$ , so daß also

$$-4\pi \text{rot } \mathfrak{U}_P = \text{rot rot} \iint \frac{e^{-ikr}}{r} d\mathfrak{f} \times \mathfrak{U} + \text{rot} \iint \frac{e^{-ikr}}{r} d\mathfrak{f} \cdot \text{rot } \mathfrak{U} \quad (15)$$

resultiert und dieses Ergebnis ist identisch mit (10), wenn man für  $\mathfrak{U}$  die Feldvektoren  $\mathfrak{E}$  bzw.  $\mathfrak{H}$  einführt.

Um das elektromagnetische Feld im Raum aus dem Wert von  $\mathfrak{E}_{\text{tang}}$  oder  $\mathfrak{H}_{\text{tang}}$  auf einer ebenen Randfläche berechnen zu können, dazu bedarf man nach (12) einer Vektorfunktion  $\mathfrak{B}^{(1)} = \mathfrak{B}^{(1)}(P, Q)$ , die neben

† Zur Vereinfachung der Formeln wird im folgenden darauf verzichtet, die Abhängigkeit der einzelnen Größen von Aufpunkt  $P$  und Integrationspunkt  $Q$  anzugeben, wenn Mißverständnisse ausgeschlossen sind. Wenn nicht anders vermerkt, hängen die Vektorgroßen stets von  $Q$  ab, wenn sie unter dem Integral, von  $P$ , wenn sie außerhalb des Integrals stehen. Entsprechend beziehen sich die Differentiationen unter dem Integral auf  $Q$ , außerhalb auf  $P$ .

††  $\mathfrak{B}$  ist dann bekanntlich das magnetische (elektrische) Dipol. Das Endergebnis ist dasselbe, wenn man statt (13)  $\mathfrak{B} = \text{rot}_P \text{rot}_P \mathfrak{a} \frac{e^{-ikr}}{r}$  setzt.

den schon genannten Eigenschaften zusätzlich in der Integrationsebene eine der Bedingungen

$$d\mathbf{f} \times \mathfrak{G}^{(1)} = 0, \quad (16a)$$

$$d\mathbf{f} \times \text{rot } \mathfrak{G}^{(2)} = 0 \quad (16b)$$

erfüllt. Eine derartige GREENSCHE Vektorfunktion läßt sich in völliger Analogie zum skalaren Fall leicht herstellen, indem man nämlich die durch (13) charakterisierte Quelle an der Integrationsebene spiegelt und zwar derart, daß entweder die Tangentialkomponente von  $\mathfrak{G}$  oder die von  $\text{rot } \mathfrak{G}$  in der Spiegelebene verschwindet. Wählt man für diese wieder die Ebene  $z = 0$ , so hat man jetzt entsprechend (7a) und (7b) an Stelle von (13)

$$\mathfrak{G}^{(\nu)} = \text{rot}_P \left( a \frac{e^{-ikr}}{r} \pm a' \frac{e^{-ikr'}}{r'} \right), \quad \nu = 1, 2, \quad (17a, b)$$

$$a = \{a_x, a_y, a_z\}, \quad a' = \{a_x, a_y, -a_z\}.$$

Damit erhält man aus (12) zwei Ausdrücke der Form (14), wobei die Integration des ersten mit dem Faktor  $a$  multiplizierten Terms über die Randfläche und die Oberfläche der den singulären Punkt bei  $r=0$  umschließenden kleinen Kugel, die Integration des zweiten mit  $a'$  versehenen Terms über die Randfläche zu erstrecken ist. Der Beitrag der Kugelfläche ist wieder  $a 4\pi \text{rot } \mathfrak{U}_P$ . Bei den beiden Integralen über die Randfläche lassen sich entsprechende Glieder zusammenfassen; so ist

$$\left. \begin{aligned} d\mathbf{f} \times \text{rot}_Q \mathfrak{G}^{(1)} &= -2d\mathbf{f} \times a (\text{grad}_P \text{grad}_P + k^2) \frac{e^{-ikr}}{r} \\ d\mathbf{f} \times \mathfrak{U} \cdot \text{rot}_Q \mathfrak{G}^{(1)} &= -2a \text{rot}_P \text{rot}_P d\mathbf{f} \times \mathfrak{U}(Q) \cdot \frac{e^{-ikr}}{r}, \end{aligned} \right\} \quad (18a)$$

$$\left. \begin{aligned} d\mathbf{f} \times \mathfrak{G}^{(2)} &= 2d\mathbf{f} \times \left( \text{grad}_P \frac{e^{-ikr}}{r} \times a \right) \\ d\mathbf{f} \times \text{rot } \mathfrak{U} \cdot \mathfrak{G}^{(2)} &= -2a \text{rot}_P d\mathbf{f} \times \text{rot } \mathfrak{U}(Q) \frac{e^{-ikr}}{r} \end{aligned} \right\} \quad (18b)$$

und man bekommt damit schließlich

$$-2\pi \text{rot } \mathfrak{U}_P^{(1)} = \text{rot } \text{rot} \iint \frac{e^{-ikr}}{r} d\mathbf{f} \times \mathfrak{U}, \quad (19a)$$

$$-2\pi \text{rot } \mathfrak{U}_P^{(2)} = \text{rot} \iint \frac{e^{-ikr}}{r} d\mathbf{f} \times \text{rot } \mathfrak{U}. \quad (19b)$$

Die gesuchten, den skalaren Formeln (8a) und (8b) entsprechenden Ausdrücke erhält man daraus, indem man für  $\mathfrak{U}^{(\nu)}$  einen der Feldvektoren  $\mathfrak{E}$  oder  $\mathfrak{H}$  einführt und dann  $\mathfrak{H}$  bzw.  $\mathfrak{E}$  über die MAXWELLSchen

Gleichungen bestimmt:

$$\left. \begin{aligned} 2\pi \mathfrak{E}^{(1)} &= \frac{1}{ik} \operatorname{rot} \operatorname{rot} \iint d\mathfrak{f} \times \mathfrak{H} \frac{e^{-ikr}}{r} \\ 2\pi \mathfrak{H}^{(1)} &= -\operatorname{rot} \iint d\mathfrak{f} \times \mathfrak{H} \frac{e^{-ikr}}{r}, \end{aligned} \right\} \quad (20a)$$

$$\left. \begin{aligned} 2\pi \mathfrak{E}^{(2)} &= -\operatorname{rot} \iint d\mathfrak{f} \times \mathfrak{E} \frac{e^{-ikr}}{r} \\ 2\pi \mathfrak{H}^{(2)} &= -\frac{1}{ik} \operatorname{rot} \operatorname{rot} \iint d\mathfrak{f} \times \mathfrak{E} \frac{e^{-ikr}}{r}. \end{aligned} \right\} \quad (20b)$$

Damit hat man eine exakte Integraldarstellung des elektromagnetischen Feldes aus den Werten von  $\mathfrak{E}_{\text{tang}}$  oder  $\mathfrak{H}_{\text{tang}}$  in einer ebenen Randfläche gewonnen. Für einen ebenen Beugungsschirm würde also (20a) oder (20b) die strenge Lösung des Beugungsproblems geben, wenn  $\mathfrak{H}_{\text{tang}}$  bzw.  $\mathfrak{E}_{\text{tang}}$  in der ganzen Schirmebene exakt bekannt wären. Es gelten, wie man durch Vergleich mit (10) feststellt und wie wegen (17a) und (17b) nicht anders zu erwarten, die der skalaren Gl. (9) entsprechenden Beziehungen

$$\mathfrak{E} = \frac{1}{2} (\mathfrak{E}^{(1)} + \mathfrak{E}^{(2)}), \quad (21a) \quad \mathfrak{H} = \frac{1}{2} (\mathfrak{H}^{(1)} + \mathfrak{H}^{(2)}). \quad (21b)$$

Es sei abschließend noch erwähnt, daß man die für eine ebene Randfläche geltenden Ausdrücke (20a) und (20b) schneller nach einem allerdings weniger allgemeinen Verfahren gewinnen kann, wie es ähnlich von Lord RAYLEIGH<sup>1</sup> bei der Herleitung der Formel für die Kolbenmembran angegeben wird. Das allgemeine Integral der inhomogenen Wellengleichung

$$\Delta u + k^2 u + a u_0 = 0 \quad (22)$$

lautet bei flächenhaft verteilten Quellen bekanntlich

$$u = -\frac{1}{4\pi a} \iint u_0 \frac{e^{-ikr}}{r} d\mathfrak{f}. \quad (23)$$

Während  $u$  auf beiden Seiten der Fläche denselben Wert hat, zeigt die Normalkomponente unstetiges Verhalten:

$$\left( \frac{\partial u}{\partial n} \right)_1 + \left( \frac{\partial u}{\partial n} \right)_2 = -\frac{1}{a} u_0. \quad (24)$$

Für eine ebene Fläche ist nach (23)  $u$  eine gerade,  $\partial u / \partial n$  eine ungerade Funktion bezüglich dieser Ebene, so daß mit

$$\left( \frac{\partial u}{\partial n} \right)_1 = \left( \frac{\partial u}{\partial n} \right)_2 = \frac{\partial u(Q)}{\partial n} \quad (25)$$

<sup>1</sup> RAYLEIGH: Theory of Sound, § 277, 278.



(8b) resultiert. Um diesen Gedankengang auf das elektromagnetische Problem übertragen zu können, muß man offenbar die Integration der MAXWELLSchen Gleichungen zunächst auf eine geeignete Vektorfunktion zurückführen, deren Komponenten nur der Wellengleichung (22), aber keiner Nebenbedingung zu genügen brauchen. Dies gelingt bekanntlich durch Einführung des HERTZschen oder des FITZ-GERALDSchen Vektorpotentials, aus denen man die Feldstärken nachträglich durch gewisse Differentiationen ermittelt. Identifiziert man  $u$  mit einer Komponente des HERTZschen Vektors, so hat  $u_0$  die Bedeutung der entsprechenden Komponente eines elektrischen Flächenstromes, und dieser bedingt beim Durchgang durch die Fläche nach der ersten MAXWELLSchen Gleichung einen Sprung des Magnetfeldes

$$d\mathbf{f} \times \mathfrak{H}_1 + d\mathbf{f} \times \mathfrak{H}_2 = -\frac{1}{a} \mathbf{j}. \quad (24')$$

Für eine ebene Fläche ist wieder aus Symmetriegründen

$$d\mathbf{f} \times \mathfrak{H}(Q) = -\frac{1}{2a} \mathbf{j}, \quad (25')$$

womit man (20a) erhält. Bei Verwendung des FITZ-GERALDSchen Vektors ist  $u_0$  als die Komponente eines magnetischen Flächenstroms anzusehen, der zu einem (24') äquivalenten Sprung des elektrischen Feldes Anlaß gibt; für ebene Flächen findet man schließlich (20b).

#### § 4. Verallgemeinerung auf beliebige Randflächen.

Im folgenden wird versucht, das elektromagnetische Feld  $\mathfrak{E}(P)$ ,  $\mathfrak{H}(P)$  innerhalb eines Raumgebietes mit beliebiger Randfläche aus den Komponenten von  $\mathfrak{E}(Q)$  oder  $\mathfrak{H}(Q)$  in dieser Fläche anzugeben. Dieses elektromagnetische Problem wird nicht durch eine vektorielle GREENsche Funktion gelöst, dazu bedarf man vielmehr eines GREENschen Tensors<sup>1</sup>, der dem Vektor  $\mathfrak{E}(Q)$  linear homogen den Vektor  $\mathfrak{E}(P)$  zuordnet. Das kommt auch in den bisherigen Formeln (10) bzw. (20a) und (20b) darin zum Ausdruck, daß die bei  $d\mathbf{f} \times \mathfrak{E}$  und  $d\mathbf{f} \times \mathfrak{H}$  stehenden Operatoren nach (18a) und (18b) als spezielle Tensoren aufgefaßt werden können.

Um die der gestellten Aufgabe adäquate Erweiterung der Ausgangsgleichung (12) zu erhalten, kann man so vorgehen, daß man die aus (12) für die Vektoren  $\mathfrak{B}_1$ ,  $\mathfrak{B}_2$ ,  $\mathfrak{B}_3$  entstehenden Gleichungen mit den Einheitsvektoren  $\mathbf{i}$ ,  $\mathbf{j}$  oder  $\mathbf{k}$  multipliziert und addiert. Sind  $\mathfrak{B}_1$ ,  $\mathfrak{B}_2$ ,  $\mathfrak{B}_3$  die drei Zeilenvektoren des zweistufigen Tensors  $\Phi$ ,

$$\Phi = \mathfrak{B}_1 \mathbf{i} + \mathfrak{B}_2 \mathbf{j} + \mathfrak{B}_3 \mathbf{k}, \quad (26a)$$

<sup>1</sup> COURANT, R., u. D. HILBERT: Methoden der mathematischen Physik, Bd. I, S. 317. Berlin 1934. — FRANZ, W.: Z. Naturforschg. **3a**, 506 (1948).

so erhält man

$$\left. \begin{aligned} & \iiint \{ \text{rot rot } \mathfrak{U} \cdot \Phi - \mathfrak{U} \cdot \text{rot rot } \Phi \} d\tau \\ & = - \iint \{ (\text{rot } \mathfrak{U} \times d\mathfrak{f}) \cdot \Phi + (\mathfrak{U} \times d\mathfrak{f}) \cdot \text{rot } \Phi \}, \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

wobei die Operatoren  $\text{rot } \Phi$  und  $\text{rot rot } \Phi$  auf Grund der soeben angegebenen Rechenvorschrift zur Erlangung der Identität (27) in Übereinstimmung mit der Regel für die Differentiation von DYADEN als die zweistufigen Tensoren

$$\text{rot } \Phi = \text{rot } \mathfrak{B}_1 \mathfrak{i} + \text{rot } \mathfrak{B}_2 \mathfrak{j} + \text{rot } \mathfrak{B}_3 \mathfrak{k}, \quad (26b)$$

$$\text{rot rot } \Phi = \text{rot rot } \mathfrak{B}_1 \mathfrak{i} + \text{rot rot } \mathfrak{B}_2 \mathfrak{j} + \text{rot rot } \mathfrak{B}_3 \mathfrak{k} \quad (26c)$$

erklärt sind<sup>1</sup>. Gilt für das Verhalten von  $\Phi$  im Aufpunkt wieder wie oben (13)

$$\Phi = \text{rot}_P e^{\frac{1}{r}} \cdot \delta, \quad (13')$$

$\delta$  = Einheitstensor, so wird aus (27)

$$-4\pi \text{rot } \mathfrak{U}_P = \iint \{ (d\mathfrak{f} \times \text{rot } \mathfrak{U}) \cdot \Phi + (d\mathfrak{f} \times \mathfrak{U}) \cdot \text{rot } \Phi \}. \quad (28)$$

Um  $\mathfrak{U}_P$  aus den Werten von  $d\mathfrak{f} \times \mathfrak{U}$  und  $d\mathfrak{f} \times \text{rot } \mathfrak{U}$  auf der Randfläche angeben zu können, bedarf man also eines GREENschen Tensors  $\Phi^{(1)} = I^{(1)}(P, Q)$ , der sich im Aufpunkt  $P$  wie (13) verhält, der auf der Randfläche einer der Bedingungen

$$d\mathfrak{f} \times I^{(1)}(P, Q) = 0, \quad (29a) \quad d\mathfrak{f} \times \text{rot } I^{(1)}(P, Q) = 0 \quad (29b)$$

genügt und im Unendlichen die Ausstrahlungsbedingungen elektromagnetischer Wellen<sup>2</sup> erfüllt. Für die Randbedingung (29a) erhält man aus (28)

$$-4\pi \text{rot } \mathfrak{U}_P^{(1)} = \iint (d\mathfrak{f} \times \text{rot } \mathfrak{U}) \cdot I^{(1)}(P, Q), \quad (30a)$$

für die Randbedingung (29b)

$$-4\pi \text{rot } \mathfrak{U}_P^{(2)} = \iint (d\mathfrak{f} \times \mathfrak{U}) \cdot \text{rot } I^{(2)}(P, Q).$$

Dieser letzte Ausdruck läßt sich noch etwas umformen, wenn man von einer Eigenschaft der GREENschen Tensoren Gebrauch macht, die der in

$$G^{(1)}(P, Q) = G^{(2)}(Q, P)$$

<sup>1</sup> Im Gegensatz zu der in der Vektor- und Tensoranalysis üblichen Auffassung, wo man unter der Rotation eines zweistufigen Tensors  $\Phi$  im allgemeinen den dreistufigen Tensor

$$(\text{rot } \Phi)_{imn} = \nabla_i \Phi_{mn} + \nabla_m \Phi_{ni} + \nabla_n \Phi_{im}$$

versteht.

<sup>2</sup> MÜLLER, CL.: Zur mathematischen Theorie elektromagnetischer Schwingungen, S. 15. Berlin: Akademie-Verlag G.m.b.H., 1950.

zum Ausdruck kommenden Symmetrie der GREENSchen Funktionen entspricht. Für die oben definierten GREENSchen Tensoren gilt<sup>1</sup>

$$\overline{\text{rot}_Q \Gamma^{(v)}(P, Q)} = \text{rot}_P \Gamma^{(v)}(Q, P), \quad (29c)$$

wenn  $\bar{\Gamma}$  den durch Vertauschung von Zeilen und Spalten aus  $\Gamma$  hervorgehenden konjugierten Tensor bedeutet. Damit wird

$$-4\pi \text{rot } \mathfrak{U}_P^{(2)} = \text{rot } \iint \Gamma^{(2)}(Q, P) \cdot (d\mathfrak{f} \times \mathfrak{U}). \quad (30b)$$

Für  $\mathfrak{U} = \mathfrak{E}$  ergibt sich aus (30a) bzw. (30b)

$$\left. \begin{aligned} 4\pi \mathfrak{E}_P^{(1)} &= \frac{1}{ik} \text{rot } \iint (d\mathfrak{f} \times \mathfrak{E}) \cdot \Gamma^{(1)}(P, Q) \\ 4\pi \mathfrak{H}_P^{(1)} &= - \iint (d\mathfrak{f} \times \mathfrak{E}) \cdot \Gamma^{(1)}(P, Q), \end{aligned} \right\} \quad (31a)$$

$$\left. \begin{aligned} 4\pi \mathfrak{E}_P^{(2)} &= - \iint \Gamma^{(2)}(Q, P) \cdot (d\mathfrak{f} \times \mathfrak{E}) \\ 4\pi \mathfrak{H}_P^{(2)} &= - \frac{1}{ik} \text{rot } \iint \Gamma^{(2)}(Q, P) \cdot (d\mathfrak{f} \times \mathfrak{E}). \end{aligned} \right\} \quad (31b)$$

Für  $\mathfrak{U} = \mathfrak{H}$  bekommt man dieselben Formeln, wenn man bedenkt, daß durch Anwendung von  $\text{rot}_P$  auf (29b) über (29c)

$$d\mathfrak{f} \times \overline{\Gamma^{(2)}(Q, P)} = 0$$

folgt und damit wegen der Eindeutigkeit der GREENSchen Tensoren

$$\Gamma^{(1)}(P, Q) = \overline{\Gamma^{(2)}(Q, P)}$$

gilt.

### § 5. Diskussion der Randwertformeln hinsichtlich ihrer Anwendung.

Der augenscheinlichste Unterschied der Randwertformeln (6a) und (6b) bzw. (31a) und (31b) gegenüber der KIRCHHOFFSchen Formel (1) bzw. (10) ist der, daß sie die Berechnung des Feldes im Raum aus den Werten des Druckes oder der Normalschnelle bzw. aus der Tangentialkomponente des elektrischen oder magnetischen Feldes auf der Randfläche gestatten. Daher ist bei der näherungsweise Anwendung von (6a) und (6b) bzw. (31a) und (31b) zur Berechnung von Beugungserscheinungen die Annahme geeigneter Randwerte im Sinne von KIRCHHOFF jetzt in *mathematisch* widerspruchsfreier Weise möglich; außerdem werden beliebig angenommene Randwerte von den nach (6a) und (6b) bzw. (31a)

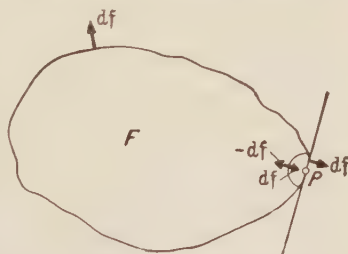


Fig. 2. Aufpunkt  $P$  auf der Randfläche  $F$ .

<sup>1</sup> FRANZ, W.: a. a. O.

und (34b) berechneten Funktionen tatsächlich angenommen, wenn man mit dem Aufpunkt  $P$  gegen die Randfläche geht. Dieses Verhalten kann man sich leicht klar machen, indem man  $P$  mit einer kleinen Halbkugel vom Radius  $\varepsilon$  umgibt: dann liefert für  $\varepsilon \rightarrow 0$  das Integral über die derart geschlossene Fläche  $F'$  für den außerhalb liegenden Punkt den Wert Null und man hat

$$4\pi \mathfrak{U}_P = -\iint (d\mathfrak{f} \times \mathfrak{U}_0) \cdot \Gamma = -\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \iint_{K'^2} df (n \times \mathfrak{U}_0) \cdot \Gamma.$$

Für  $\varepsilon \rightarrow 0$  geht  $\Gamma$  gegen  $2 \operatorname{rot}_P \frac{e^{-ikr}}{r} \delta$  und es wird aus

$$\begin{aligned} (n \times \mathfrak{U}_0) \cdot \operatorname{rot}_P \frac{e^{-ikr}}{r} \delta &= (n \times \mathfrak{U}_0) \times \operatorname{grad}_P \frac{e^{-ikr}}{r} \\ &= -(n \times \mathfrak{U}_0) \times \mathfrak{r}_0 \left( i k + \frac{1}{r} \right) \frac{e^{-ikr}}{r}, \end{aligned}$$

wobei  $\mathfrak{r}_0$  ein radialer vom Mittelpunkt der Kugel wegweisender Einheitsvektor ist. Damit bekommt man für die interessierende Tangentialkomponente von  $\mathfrak{U}_P$

$$4\pi (n \times \mathfrak{U}_P) = 2 \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \iint_{K'^2} df (n \times \mathfrak{U}_0) (\mathfrak{r}_0 \cdot n) \frac{1}{r},$$

und im Grenzfall  $\varepsilon \rightarrow 0$  als Wert des Integrals die Größe  $2\pi (n \times \mathfrak{U}_0)$ .

Der Gewinn, den die Einführung der GREIFschen Funktion  $G^*$  bzw. des GREIFschen Tensors  $I^*$  mit sich bringt, wird bei krummen Flächen illusorisch, da die analytische Darstellung von  $G^*$  schon im einfachsten Fall der Kugel auf umständliche Reihen nach deren Eigenfunktionen führt. Praktische Bedeutung hat diese Methode nur in dem schon behandelten Sonderfall einer ebenen Randfläche, für welchen als einzigen  $G^*$  bzw.  $I^*$  bequem herstellbar sind und auf dessen Diskussion wir uns daher im folgenden beschränken wollen.

Wären Druck *und* Normalschnelle bzw. die Tangentialkomponenten von  $\mathfrak{G}$  *und*  $\mathfrak{H}$  in der gesamten Ebene  $z = 0$  bekannt, so wäre es prinzipiell gleichgültig, von welcher der exakten Darstellungen (1) oder (8a) und (8b) bzw. (10) oder (20a) und (20b) man zur Berechnung des Feldes ausgehen würde; sicher wird man jedoch den in ihrer Gestalt einfacheren, weil nur einen Randwert benötigenden Integralen (8a) und (8b) bzw. (20a) und (20b) den Vorzug geben. Ferner wird man in vielen Fällen von praktischem Interesse durch idealisierte Annahme hinsichtlich der Randbedingungen (ideal schallharter oder schallweicher bzw. vollkommen leitender Schirm) die Integration auf die Fläche der Öffnungen im Schirm beschränken können. Trotzdem ist die strenge Anwendung der Randwertformel nur in vereinzelten Fällen möglich, nämlich dann, wenn die auf dem Schirm verschwindende Feldgröße auch in der freien Öffnung bekannt ist, die Randwerte also homogen sind. Der einzige Fall dieser Art ist die in



starrer Wand schwingende Membran<sup>1</sup>. Dagegen führt bei den akustischen<sup>2</sup> bzw. elektromagnetischen<sup>3</sup> Beugungsproblemen die Bestimmung der Beugungswelle immer auf eine Randwertaufgabe mit gemischten Randwerten<sup>4,5</sup>. Der Versuch einer exakten Lösung liefert bei Erfüllung der Randbedingungen im Falle des akustischen Beugungsproblems *eine* Integralgleichung, beim elektromagnetischen Beugungsproblem ein System von zwei Integralgleichungen für die unbekannten Feldgrößen im Integranden der Formeln (8a) und (8b) bzw. (20a) und (20b). Nach diesem Verfahren sind daher abgesehen vom Grenzfall sehr großer Wellenlängen<sup>6</sup> bisher nur das Problem der freischwingenden Kolbenmembran<sup>7</sup> und das elektromagnetische Beugungsproblem des geraden Drahtes (lineare Empfangsantenne)<sup>8</sup> behandelt worden.

Für die Vielzahl praktisch interessierender Aufgaben ist man auf die näherungsweise Anwendung der Formeln (1) oder (8a) und (8b) bzw. (10) oder (20a) und (20b) im Sinne von KIRCHHOFF angewiesen. Neben den schon besprochenen mathematischen Vorzügen besteht dann im skalaren Fall der für die Praxis entscheidende Vorteil der Darstellungen (8a) und (8b) gegenüber der ursprünglichen KIRCHHOFFSchen (1) darin, daß sie in einem bestimmten interessierenden Bereich eine bessere Annäherung an die wahren Verhältnisse liefern. Sie gestatten – wenigstens für einen Teil der Integrationsfläche – die Randwerte des vorgelegten Problems exakt zu erfüllen und man wird bei nicht zu kleinen Objektdimensionen den Ansatz so wählen, daß er im Fall einer schallharten Beugungsscheibe den bekannten Wert der Normalschnelle auf der Scheibe, im Fall einer beugenden Öffnung im schallharten Schirm den bekannten Wert des Druckes in der Öffnung richtig wiedergibt.

<sup>1</sup> STENZEL, H.: Leitfaden zur Berechnung von Schallvorgängen. Berlin 1939.

<sup>2</sup> Beugung an einer vollkommen schallharten bzw. schallweichen Scheibe. Mathematisch identisch damit sind nach dem BABINETschen Prinzip der Akustik [SCHOCH, A.: *Ergebn. exakt. Naturw.* **23**, 211 (1950)] die Beugungsprobleme der Öffnung gleicher Form wie die Scheibe im vollkommen schallweichen bzw. schallharten Schirm. Auf dasselbe mathematische Problem wie die Bestimmung der Beugungswelle an der schallharten Scheibe führt ferner die Berechnung des Schallfeldes einer ebenen *frei* schwingenden Membran gleicher Form, deren Geschwindigkeit entgegengesetzt gleich der Normalschnelle der einfallenden Welle auf der Scheibe ist.

<sup>3</sup> Beugung an einer vollkommen leitenden Scheibe. Damit ist nach dem BABINETschen Prinzip der Elektrodynamik<sup>4</sup> auch das Beugungsproblem der Öffnung gleicher Form wie die Scheibe im vollkommen leitenden Schirm erledigt.

<sup>4</sup> MEIXNER, J.: *Z. Naturforschg.* **3a**, 506 (1948).

<sup>5</sup> MEIXNER, J., u. U. FRITZE: *Z. angew. Phys.* **1**, 535 (1949).

<sup>6</sup> RAYLEIGH: *Phil. Mag.* (5) **44**, 28 (1897). — SEVERIN, H.: *Z. Physik* **128**, 108 (1950).

<sup>7</sup> SOMMERFELD, A.: *Ann. Phys.* (5) **42**, 389 (1943).

<sup>8</sup> HALLÉN, E.: *Nova Acta, Ser. IV* **11**, 1 (1938). — MAGNUS, W., u. OBERHETTINGER: *Hochfrequenztechn.* **57**, 97 (1941). — KING, R., u. CH. W. HARRISON: *Proc. I. R. E.* **31**, 548 (1943).

Der Vergleich gegen die strenge Rechnung<sup>1</sup> bzw. gegen entsprechende Messungen<sup>2</sup> bestätigt diese Überlegung, so daß sich also die an einer schallharten Scheibe gebeugte Welle in erster Näherung aus einer Belegung der Scheibe mit Strahlern erster Ordnung (8b), die Beugungswelle an einer Öffnung im schallharten Schirm aus einer Belegung der Öffnung mit Strahlern zweiter Ordnung (8a) herleitet.

Die beim akustischen Beugungsproblem mit den skalaren Randwertformeln erzielten guten Ergebnisse einerseits und die erfolgreiche Verwendung spezieller nach dem HUYGENSschen Prinzip gewonnener vektorieller Ausdrücke<sup>3</sup> andererseits waren Anlaß zur obigen Herleitung der allgemeinen Randwertformeln des elektromagnetischen Problems. Bei ihrer näherungsweisen Anwendung beseitigt man durch die KIRCHHOFFSchen Annahmen zunächst die Schwierigkeiten, die bei der exakten Lösung des elektromagnetischen Beugungsproblems in der Frage der Separierung in mehrere völlig unabhängige skalare Probleme auftreten<sup>4</sup>. Betrachten wir den Fall der beugenden Öffnung in einem ebenen vollkommen leitenden Schirm, so kann man bei Verwendung der Integrale (20a) und (20b) das Näherungsverfahren so anlegen, daß man entweder

a) in der freien Öffnung den richtigen Wert für  $\tilde{S}_{\text{tang}}$ , nämlich den der einfallenden Welle, also  $\tilde{S}_{\text{tang}} = \tilde{S}_{\text{tang}}$ , und an der Rückseite des Schirmes im Sinne von KIRCHHOFF in erster Näherung  $\tilde{S}_{\text{tang}} = 0$  setzt, oder aber

b) auf dem Schirm die Randbedingung  $\tilde{S}_{\text{tang}} = 0$  exakt erfüllt und in der Öffnung näherungsweise  $\tilde{S}_{\text{tang}} = \tilde{S}_{\text{tang}}$  annimmt.

Nach Messungen von ANDREWS<sup>5</sup> zeigt das  $\tilde{S}$ -Feld in der Öffnung eine ausgeprägte Struktur, so daß die KIRCHHOFFsche Annahme unter b) in starkem Widerspruch zur Erfahrung steht. Wenn sich der Anwendungsbereich des Näherungsverfahrens auch auf die Öffnung selbst und deren unmittelbare Nachbarschaft erstrecken soll, so wird man darauf bedacht sein, die in der Öffnung herrschenden Feldstärken möglichst gut zu approximieren und daher dem Verfahren a), d.h. dem Ansatz (20a) den Vorzug geben. Die damit erzielten Ergebnisse sind dann hinreichend genau, wenn der vernachlässigte Beitrag des Integrals über den Schirm klein gegen den Wert des über die Öffnung erstreckten Integrals ist, wenn also  $\tilde{S}_{\text{tang}}$  hinter dem Schirm mit wachsendem Abstand vom Rande der Öffnung genügend schnell abfällt; erfahrungsgemäß erstreckt sich dieser Abfall unabhängig von den Dimensionen der Öffnung auf einen Bereich von der Größenordnung einer Wellenlänge, so daß es mit größer werdender Öffnung nicht mehr viel ausmacht, wenn man

<sup>1</sup> MEIXNER, J., u. U. FRITZE: a. a. O. -- SPENCE, R. D.: J. acoust. Soc. Amer. **21**, 98 (1949). -- LEITNER, A.: J. acoust. Soc. Amer. **21**, 331 (1949).

<sup>2</sup> SEVERIN, H., u. CL. STARKE: Acustica (im Druck).

<sup>3</sup> SEVERIN, H.: Z. Naturforschg. **1**. -- Z. angew. Phys. **2**, 499 (1950).

<sup>4</sup> MEIXNER, J.: a. a. O. -- Ann. Phys. (6) **6**, 2 (1949).

<sup>5</sup> ANDREWS, C. L.: J. appl. Phys. **21**, 765 (1950).

auf dem Schirm an Stelle des exakten Wertes  $\tilde{M}_{\text{tang}} = 0$  setzt. Im Fall einer ebenen vollkommen leitenden Scheibe wird man nach ganz analogen Erwägungen den Formeln (20b) den Vorzug geben, die die exakte Erfüllung der Randbedingung  $\tilde{E}_{\text{tang}} = 0$  auf der Scheibe gestatten. Im Fall geometrisch komplementärer Schirme gehorchen beide Näherungen dem BABINETSchen Prinzip der Elektrodynamik<sup>1</sup>. Frühere Messungen an kreisförmigen Öffnungen<sup>2</sup> im vollkommen leitenden Schirm und an vollkommen leitenden Kreisscheiben<sup>2</sup> bestätigen die soeben angestellten Überlegungen. Der beobachtete Feldverlauf konnte gut beschrieben werden, wenn man eine Belegung der Öffnung mit elektrischen Dipolen, im Fall der Scheibe hingegen eine Belegung ihrer Fläche mit magnetischen Dipolen annahm. Die nach der HUYGHENSchen Vorstellung der Elementarwellen für diese Belegungen gewonnenen Ausdrücke sind mit den für eine senkrecht auf den Schirm treffende ebene Welle spezialisierten Formeln (20a) und (20b) identisch und haben damit ihre strenge Begründung erhalten.

#### *Schlußbemerkung.*

Für die praktische Anwendung der beiden Randwertformeln des elektromagnetischen Problems zur genäherten Berechnung der Beugungswelle an ebenen Schirmen ergibt sich hinsichtlich ihrer Auswahl auf Grund der obigen Überlegungen und durch Vergleich gegen vorliegende Messungen eine sehr einfache und plausible Vorschrift, die auch für das akustische Beugungsproblem Gültigkeit hat: Bei nicht zu kleinen beugenden Öffnungen bzw. Scheiben - lineare Dimensionen von etwa einer Wellenlänge an - gehe man stets von der bekannten Feldgröße auf der beugenden Fläche aus, verwende also die Formel, die diesen Randwert exakt reproduziert. Bekannt sind die Normal-schnelle an der ideal schallharten Scheibe bzw. in der Öffnung eines ideal schallweichen Schirms (8b), der Druck in der Öffnung eines ideal schallharten Schirms bzw. auf einer ideal schallweichen Scheibe (8a), die Tangentialkomponente der elektrischen Feldstärke an der vollkommen leitenden Scheibe (20b) und die Tangentialkomponente der magnetischen Feldstärke in der Öffnung eines vollkommen leitenden Schirms (20a).

Herrn Prof. Dr. J. MEIXNER, Aachen und Herrn Dr. A. SCHOCH, jetzt Heidelberg, bin ich für wertvolle Diskussionen, Herrn Prof. Dr. W. FRANZ, Münster, für die kritische Durchsicht des Manuskripts zu Dank verpflichtet.

Göttingen, III. Physikalisches Institut der Universität.

<sup>1</sup> MEIXNER, J.: Z. Naturforschg. **3a**, 506 (1948).

<sup>2</sup> SEVERIN, H.: a. a. O.

## Thermoelektrischer Homogeneffekt an feinkristallinen Metalldrähten.

Von

ISOLDE DIETRICH.

Mit 6 Figuren im Text.

(Eingegangen am 29. Januar 1951.)

Es wird untersucht, ob ein thermoelektrischer Homogeneffekt<sup>1</sup> BENEDICKS-Effekt<sup>2</sup> an einmetallischen, feinkristallinen Drähten zu erwarten ist. Die Grundlage für diese Überlegungen bilden Berechnungen und Experimente am einmetallischen Kontakt. Die theoretischen wie die experimentellen Untersuchungen zeigen, daß der Effekt, wenn überhaupt vorhanden, wohl an herkömmlichen Meßmethoden kaum nachweisbar sein dürfte.

Nach BENEDICKS soll an einem homogenen Metalldraht bei unsymmetrischer Temperaturverteilung (Fig. 1) zwischen den gleichtemperierten Punkten *A* und *C* des Drahtes eine Thermospannung entstehen. Dieser thermoelektrische Homogeneffekt wurde wiederholt mit teils positivem, teils negativem Ergebnis untersucht (vgl. S. 447). Der BENEDICKS-Effekt an einem homogenen Material ist nach der Elektronentheorie nicht ohne weiteres zu verstehen.

### I. Theoretische Überlegungen.

Die von uns ausgeführten Messungen am einmetallischen Kontakt<sup>1</sup> hatten gezeigt, daß ein durch den Kontakt fließender Warmstrom einen Temperatursprung an der Kontaktstelle verursacht, wenn diese mit einer sehr dünnen nichtleitenden Fremdschicht bedeckt ist, und dieser Temperatursprung eine Thermospannung hervorruft. Auf die Gesetzmäßigkeiten dieses Effektes wird weiter unten nochmals, soweit erforderlich, eingegangen. Es erschien uns möglich, daß der BENEDICKS-Effekt an homogenem Material auf den eben beschriebenen von M. KOHLER<sup>2</sup> elektronentheoretisch und von uns experimentell untersuchten Fall der Thermospannung an Kontakten mit Hautwiderstand zurückführbar sei.

Ein polykristallines Material kann nämlich, worauf wiederum KOHLER<sup>3</sup> aufmerksam gemacht hat, als eine Summe teils hintereinander, teils parallel geschalteter Kontakte mit Fremdschicht angesehen werden, wobei an den Korngrenzen die Kristallite infolge von Verspannungen etwas voneinander getrennt oder durch dünne, nichtleitende Schichten voneinander isoliert sein mögen. Der Restwiderstand



besteht bei solchen Materialien, wie allgemein angenommen wird, zum Teil aus diesem Hautwiderstand. Wir wollen für eine größenordnungsmäßige Abschätzung den Restwiderstand *gleich* dem Hautwiderstand setzen.

Wenn durch einen derartigen polykristallinen Draht ein Wärmestrom fließt, muß an den Korngrenzen auch ein *thermischer* Hautwiderstand auftreten. Tatsächlich wird entsprechend dem elektrischen Restwiderstand ein thermischer Rest- oder Zusatzwiderstand  $w$  beobachtet. Im thermischen Fall überlagert sich aber über die Wärmeleitung, die durch den metallischen Wärmewiderstand und den Zusatzwiderstand bestimmt wird, noch die Isolatorleitung (Gitterleitung), von der wir aber für das Folgende absehen können. Der thermische Hautwiderstand verursacht an der Korngrenze jeweils einen kleinen Temperatursprung in gleicher Weise wie am Fremdschichtkontakt. Beim Kontakt ist die Thermospannung  $V_K$  proportional dem Temperatursprung  $\Delta T_K$ . Demnach gilt:

$$V_K = e \Delta T_K, \quad (1)$$

wobei  $e$  die Thermokraft ist. Nehmen wir die gleiche Beziehung für die Korngrenzen als gültig an, so kann man die Spannung  $V_{12}$  zwischen zwei auf verschiedener Temperatur befindlichen Stellen 1 und 2 eines Drahtes durch die Summe der Teilspannungen zwischen den Kristalliten ausdrücken, die zwischen den beiden Punkten des Drahtes liegen.

$$V_{12} = \sum e(T) \Delta T. \quad (2)$$

Die Thermokraft  $e$  ist dabei eine Funktion der Temperatur. In unseren oben erwähnten Messungen an Kontakten ist diese Thermokraft hinreichend genau für Platin und für Gold bestimmt worden. Den Wert  $\sum \Delta T$  kann man abschätzen, so daß die Größenordnung der Thermospannung  $V_{12}$  angegeben werden kann.

Die Abschätzung läßt sich folgendermaßen ausführen:

Die Temperaturdifferenz  $T_{12}$  zwischen den Punkten 1 und 2 ist proportional dem gesamten Wärmewiderstand  $W$ . Dagegen ist  $\sum \Delta T$  dem thermischen Zusatzwiderstand  $w$  proportional. Demnach gilt:

$$\frac{\sum \Delta T}{T_{12}} = \frac{w}{W}. \quad (3)$$

Bei höheren Temperaturen, d.h. oberhalb der charakteristischen Temperatur des Metalls, kann man nun angenähert setzen:

$$\frac{r}{R} = \frac{w}{W} = \frac{\sum \Delta T}{T_{12}}, \quad (4)$$

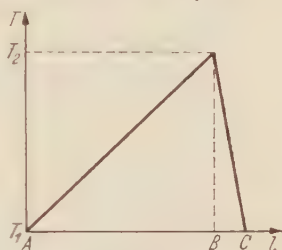


Fig. 1. Temperaturverteilung am Draht.  $l$  Länge des Drahtes;  $T$  Temperatur.

wobei  $R$  und  $r$  den *elektrischen* Gesamtwiderstand bzw. Restwiderstand bezeichnet. Dieser Ausdruck folgt aus der Gültigkeit des WIEDEMANN-FRANZschen Gesetzes für den metallischen und für den Restwiderstand. (Auch für den Hautwiderstand an Kontakten gilt das WIEDEMANN-FRANZsche Gesetz.) Das Verhältnis  $r/R$  kann experimentell bestimmt werden, so daß für gegebenes  $T_{12}$ ,  $\Sigma AT$  und damit auch  $V_{12}$  größenordnungsmäßig berechnet werden kann. Für einen konkreten Fall ergibt sich folgendes:  $T_{12}$  an den Enden eines Golddrahtes betrage  $100^\circ$  (Endtemperaturen 300 und 400 K). Der Restwiderstand für chemisch reines feinkristallines Gold beträgt etwa 4% des Gesamtwiderstandes.  $\Sigma AT$  ergibt sich demnach zu ungefähr 1. Aus unseren Kontaktmessungen folgt  $e \sim 10^{-6}$  V bei rund 300 K.  $V_{12}$  an den Enden des Golddrahtes ergibt sich also aus

$$V_{12} = e(T) \frac{w}{H} T_{12} \quad (5)$$

zu rund  $10^{-6}$  V. (Nach der Elektronentheorie der Metalle würde sich bei rein metallischer Leitung eine Spannung der gleichen Größenordnung ergeben wegen der ein wenig mit der Temperatur veränderlichen FERMI-Grenze.)

Eine derartige nur von der *Temperaturdifferenz* abhängige Thermospannung kann man indessen weder mit einem im Nebenschluß zu den beiden Punkten 1 und 2 geschalteten Galvanometer noch ohne weiteres mit einem Elektrometer nachweisen, auch nicht unter der Voraussetzung, daß man die infolge von Materialinhomogenitäten auftretenden Thermospannungen vermeiden könnte. Bei Verwendung eines Galvanometers müßten Zuleitungen und Galvanometerspule aus dem Versuchsmaterial bestehen. Dann aber würden an den Enden des Galvanometerkreises in den Punkten 1 und 2 die gleichen Spannungsdifferenzen auftreten wie im Meßdraht zwischen den gleichen Punkten. Diese beiden einander entgegenwirkenden Spannungen würden einander kompensieren und der Galvanometerstrom wäre Null. Bei einer elektrometrischen Messung müßte der eine Feldkörper des Elektrometers auf der Temperatur  $T_1$ , der andere auf der Temperatur  $T_2$  gehalten werden. Alle Zuleitungen und Elektrometerteile müßten aus dem Versuchsmaterial bestehen. Es erscheint ausgeschlossen auf diese oder eine ähnliche Weise eine Spannungsdifferenz der Größenordnung  $10^{-6}$  V zu messen.

Im folgenden soll nun der *Einfluß des Temperaturgradienten* untersucht werden:

Aus den bisherigen Überlegungen ergibt sich wegen Gl. (5), daß bei dem angenommenen Mechanismus der Temperaturgradient in den Ausdruck für die Thermospannung nicht eingeht.

Die Temperaturabhängigkeit von  $\alpha W$  und die der Thermokraft  $e$  könnte jedoch eine Abhängigkeit der Thermospannung vom Temperaturgradienten in zweiter Näherung zur Folge haben. Nun ist aber bei höheren Temperaturen, d.h. oberhalb der charakteristischen Temperatur,  $W$  praktisch temperaturunabhängig und  $\alpha$  umgekehrt proportional zur absoluten Temperatur, wie durch Experiment und Theorie gezeigt wird. Die Temperaturabhängigkeit von  $e$  ist experimentell nicht untersucht. Nach der experimentell von uns geprüften Theorie von M. KOHLER lautet der Ausdruck für die Thermokraft:

$$e = \mu - B. \quad (6)$$

$\mu$  ist der THOMSON-Koeffizient,  $B$  eine Größe, die die Durchlässigkeit der Fremdschicht für Elektronen kennzeichnet. Sowohl  $\mu$  wie  $B$  sollten proportional zu  $T$  ansteigen, wenn man bei der Berechnung das Modell des freien Elektronengases zugrunde legen kann. Das ist für einwertige Metalle möglich. Demnach ist nach Gl. (5)  $V_{12}$  unabhängig von der Temperatur, so daß kein BENEDICKS-Effekt vorhanden sein wird. Für mehrwertige Metalle könnte  $V_{12}$  von der Temperatur abhängen, doch kann man zeigen, daß sich auch dann nur ein sehr kleiner BENEDICKS-Effekt ergeben würde. Wenn  $V_{12}$  proportional zu  $T$  ansteigt, ist, wie eine einfache Rechnung ergibt, noch kein Effekt zu erwarten. Für eine größenordnungsmäßige Abschätzung wollen wir daher  $V_{12}$  proportional zum Quadrat von  $T$  annehmen.

$$V_{12} = F \cdot T^2$$

( $F$  temperaturunabhängige Größe). Zur Vereinfachung der Rechnung soll folgendes Modell angenommen werden:

Ein dünner Metalldraht von gleichförmigem Querschnitt sei in  $n$  Abschnitte gleicher Größe unterteilt, in denen reinmetallische Wärmeleitung erfolgt. An den Grenzen der Abschnitte wirke der Hautwiderstand. Innerhalb des Drahtes, dessen Enden auf den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  gehalten werden, seien also  $n-1$  Störstellen, an den Rändern je eine Störstelle vorhanden. Für die Thermospannung der  $m$ -ten Störstelle ergibt sich dann:

$$V_m = \frac{F}{n+1} \left( T_1 + \frac{T_2 - T_1}{n} m \right)^2. \quad (7)$$

Also für die Gesamtspannung

$$V_{12} = \frac{F}{n+1} \left\{ \sum_{m=0}^{n-1} \left( T_1 + \frac{T_2 - T_1}{n} m \right)^2 + F \left[ T_1^2 + T_1(T_2 - T_1) + \left( \frac{1}{3} + \frac{1}{6n} \right) (T_2 - T_1)^2 \right] \right\} \quad (8)$$

Da die Anzahl der Störstellen je Längeneinheit bei einem homogenen Draht mit gleichförmigem Querschnitt wohl ziemlich konstant ist, erhält man aus Gl. (8) bei stark unsymmetrischer Temperaturverteilung und gleicher Temperatur der Drahtenden eine sehr kleine resultierende Thermospannung  $\delta V$ . Zur Veranschaulichung diene folgendes Zahlenbeispiel: Die Temperaturverteilung entspreche Fig. 1. Die Zahl der Störstellen längs  $AB$  sei  $n_a = 1000$ , längs  $BC$   $n_b = 10$ .  $T_1$  sei  $300^\circ$ ,  $T_2$   $400^\circ$  K. Wird die Thermospannung längs  $AB$  mit  $V_a$ , längs  $BC$  mit  $V_b$  bezeichnet, so erhält man nach (8)

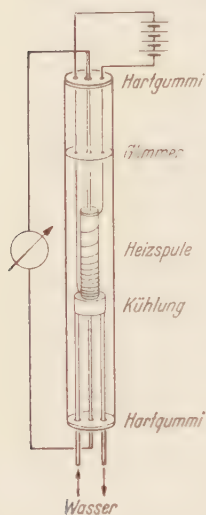


Fig. 2.  
Versuchsanordnung.

$$\delta V = V_b - V_a$$

$$= \frac{1}{6} \left( \frac{1}{n_b} - \frac{1}{n_a} \right) (T_2 - T_1)^2$$

$$= \frac{1}{6} \left( \frac{1}{10} - \frac{1}{1000} \right) (400 - 300)^2 \sim \frac{1}{1000}$$

Der Effekt, der infolge der unsymmetrischen Temperaturverteilung an den gleichtemperierten Drahtenden zu messen wäre, wäre also etwa  $1/1000$  der Spannung  $V_b \sim V_a = V_{12}$ , die zwischen den Stellen größten Temperaturunterschiedes zu erwarten ist. Falls  $V_{12}$  also wie in dem oben durchgerechneten Beispiel  $10^{-6}$  V betragen würde, wäre  $\delta V \sim 10^{-9}$  V, also sehr klein.

Die obigen Ausführungen bedienen sich, wie man sieht, einer bestimmten, von M. KOHLER vorgeschlagenen Vorstellung über den Mechanismus des BENEDICKS-Effektes, die sich bei Kontakten quantitativ bewahrt hat. Es ist dies die einzige bisher vorliegende wohlbegründete Vorstellung.

Die nachfolgend beschriebenen Versuche verfolgten den Zweck, mit einer möglichst empfindlichen Anordnung nach einem BENEDICKS-Effekt zu suchen.

## II. Versuche zum Nachweis des BENEDICKS-Effekts.

Als Versuchsmaterial wurden Drähte aus chemisch reinem feinkristallinem Gold und Platin verwendet. Die Versuchsanordnung war der von FRASER [4] ähnlich. An den Enden des 1 m langen, 1 mm dicken Meßdrahtes waren als Galvanometerzuleitungen 0,2 mm dicke Drähte aus dem gleichen Material eingeklemmt (Fig. 2). Das Galvanometer war ein spannungsempfindliches Instrument von Hartmann und Braun mit kleinem inneren Widerstand. Um Störungen durch mechanische Erschütterungen zu vermeiden, wurde die MÜLLERSche Galvano-



meteraufstellung benützt. Zur Erzeugung der unsymmetrischen Temperaturverteilung wurde eine 5 cm lange Heizspule verwendet, bei der die Dichte der Wicklungen etwa einer exponentiellen Verteilung entsprach. Um einen möglichst großen Temperaturgradienten zu erreichen, war an dem Ende der Heizspule mit großer Wicklungsdichte isoliert eine Wasserkühlung angebracht. Zur Verhinderung größerer Temperaturschwankungen infolge von Luftströmungen war die ganze Anordnung in einer mit Hartgummistopfen abgeschlossenen Glasröhre untergebracht. Zur Zentrierung des Meßdrahtes und der Zuführungen zur Heizspule wurden kreisförmige Glimmerblättchen benützt.



Fig. 3. Anordnung zur Temperatureichung.

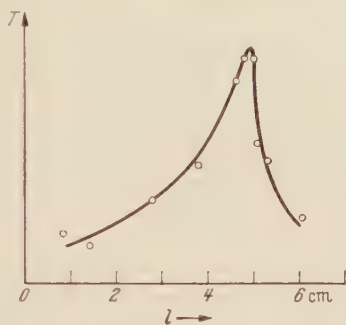


Fig. 4. Temperaturverteilung im Meßdraht.

Der Temperaturunterschied zwischen der wärmsten und der kältesten Drahtstelle betrug nur  $100^\circ$ . Die Temperaturdifferenz wurde so niedrig gewählt, weil die Inhomogenitäten, die infolge lokaler Erwärmung entstehen können, vermieden werden sollten. Die Temperaturverteilung, die sich im Meßdraht bei der oben skizzierten Apparatur einstellt, wurde nachgemessen mit einem Thermoelement. Die Anordnung bestand im wesentlichen aus einem 1 m langen, 1 mm dicken Kupferdraht, in dessen Mitte ein sehr dünner Konstantandraht angelötet war (s. Fig. 3). Die Lötstelle  $L_1$  wurde innerhalb der Heizspule verschoben und auf diese Weise die Temperatur an verschiedenen Stellen der Spule gemessen. Damit ergab sich ein Bild der Temperaturverteilung längs des Meßdrahtes. Für Gold entsprach dies sicher der wahren Temperaturverteilung, da die Wärmeleitung von Cu und Au nahezu gleich ist. Wie Fig. 4 zeigt, verhalten sich die Temperaturgradienten zu beiden Seiten des Temperaturmaximums im Mittel wie 3:1.

Durch eine verschiebbare Anordnung der Heizspule und der Kühlung war es möglich die Messungen an verschiedenen Drahtstellen durchzuführen. Nach Ausführung dieser Messungen mit unsymmetrischer Temperaturverteilung wurden mit einer symmetrisch gewickelten Spule

ohne Kühlung gleichartige Messungen gemacht. Auf diese Weise sollte entschieden werden, ob tatsächlich die Temperaturunsymmetrie den Galvanometerausschlag hervorruft oder ob eine andere Ursache dafür verantwortlich ist.

Das Meßergebnis zeigt Fig. 5 für Gold, Fig. 6 für Platin. Da der Galvanometerausschlag immer nur wenige Skalenteile betrug, wurde

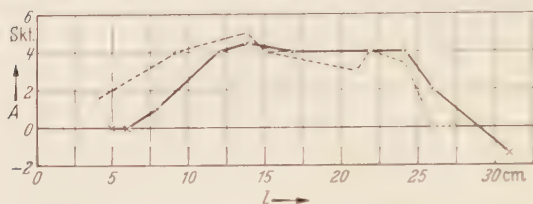


Fig. 5. Thermospannung am Au-Draht, 1 Skalenteil  $3 \cdot 10^{-9}$  V; x — symmetrisch gewickelte Spule; o — — — unsymmetrisch gewickelte Spule.

zur Erhöhung der Genauigkeit für jeden Meßpunkt über mindestens 5 Einzelmessungen gemittelt. Fig. 5 und 6 zeigen das gleiche Kurvenbild für symmetrische und unsymmetrische Temperaturverteilung. Bei Platin findet

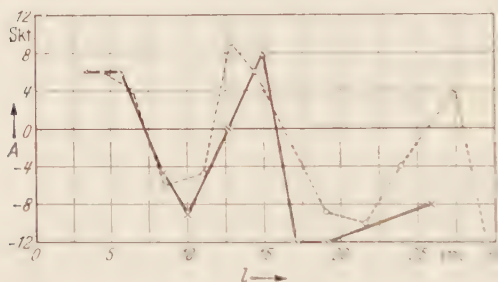


Fig. 6. Thermospannung am Pt-Draht, 1 Skalenteil  $3 \cdot 10^{-9}$  V; x — symmetrisch gewickelte Spule; o — — — unsymmetrisch gewickelte Spule.

man für beide Kurven gleichartige periodische Schwankungen der längs des Drahtes auftretenden Spannungen, wobei der maximale Ausschlag in beiden Fällen etwa  $10^{-7}$  V entsprach. Bei Gold (Fig. 6) ergab sich

nur ein Ausschlag in einer Richtung. Die Kurve für unsymmetrische Temperaturverteilung ist aber auch hier der für symmetrische

Temperaturverteilung gleichwertig, da bei einer Mittelwertbildung beide Kurven das gleiche Resultat liefern.

Damit ist gezeigt, daß die gemessenen

Spannungen nicht auf den BERNICKS-Effekt zurückzuführen sind, der ja nur bei unsymmetrischer Temperaturverteilung auftreten könnte. Diese Spannungsschwankungen sind allein durch *Inhomogenitäten* im Versuchsmaterial zu erklären. Aus diesen Messungen geht hervor, daß der BERNICKS-Effekt bei einer Temperaturdifferenz von 100° und einem Verhältnis der Temperaturgradienten von 3:1 zu beiden Seiten des Temperaturmaximums sicher kleiner als  $10^{-8}$  V für Gold,  $3 \cdot 10^{-8}$  V für Platin ist. Denn eine Spannung dieser Größenordnung mußte eine merkliche Verschiebung der Kurve für unsymmetrische Temperaturverteilung gegenüber der für symmetrische Temperaturverteilung parallel zur Abszissenachse hervorrufen. Diese Verschiebung ist nicht feststellbar.

Das experimentelle Ergebnis ist in Übereinstimmung mit obigen theoretischen Überlegungen, wonach der BENEDICKS-Effekt kleiner als  $10^{-9}$  V sein müßte, falls ein Effekt ähnlich dem an fremdschichtbedeckten Kontakten die Spannung verursachen sollte. Denn bei der ausgeführten Überschlagsrechnung bei der  $\delta V$  zu  $10^{-9}$  V berechnet wurde, war bei einem großen Absolutwert ein Verhältnis der Temperaturgradienten von 1:100 zu beiden Seiten der heißesten Stelle angenommen, also viel günstigere Bedingungen, als beim Experiment durchführbar waren.

### *III. Vergleich mit dem Ergebnis anderer Autoren.*

Es werden hier nur Messungen erwähnt, bei denen Drähte mit gleichförmigem Querschnitt verwendet wurden.

TSUTSUI, TERADA und TAMANO [5] verwendeten Cu, Ag und W Drähte. Es traten periodische Schwankungen der Thermospannung mit dem Ort auf, die durch Ausglühen nicht zu beseitigen waren. Der Effekt ( $> 10^{-7}$  V) war auch bei symmetrischer Temperaturverteilung vorhanden.

FRASERS Messungen [3] an Cu Drähten zeigten ein ähnliches Resultat. Nach dem Tempern des Meßdrahtes war bei einer Temperaturerhöhung um  $300^\circ$  einer der Größe und dem Vorzeichen nach veränderliche Spannung bis  $10^{-7}$  V an reinem Kupfer zu messen.

FENG und BAND [6] behaupten, sie hätten einen positiven BENEDICKS-Effekt gefunden. Da sie aber nicht erwähnen, ob ihre Proben vor dem Versuch getempert wurden, handelt es sich wahrscheinlich um einen Thermoeffekt des infolge lokaler Erwärmung getemperten Materials gegen ungetempertes Material. In neuerer Zeit versuchte DICKLER [7] an Bi, Cd und Zn Einkristallen den BENEDICKS-Effekt nachzuweisen, kam aber zu einem negativen Resultat. Bi wurde als Versuchsmaterial verwendet, da nach einer elektronentheoretischen Arbeit von NORDHEIM der BENEDICKS-Effekt von der mittleren freien Weglänge der Elektronen abhängen soll und bei Bi bekanntlich die mittlere freie Weglänge der Elektronen sehr groß ist.

Die Versuche von BENEDICKS an flüssigem Quecksilber stehen hier nicht zur Diskussion, da die Ergebnisse an Kontakten in diesem Fall nicht ohne weiteres übertragbar sind.

### *Zusammenfassung.*

Es ist hieraus wohl zu ersehen, daß an einem feinkristallinen Metalldraht nach theoretischen Erwägungen unter Umständen ein BENEDICKS-Effekt existieren kann. Dieser Effekt wäre aber nach der hier durchgeführten Überschlagsrechnung so klein, daß ein experimenteller

Nachweis wohl kaum gelingen dürfte und bis jetzt auch noch nicht möglich war.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die Mittel für diese Untersuchungen zur Verfügung stellte, sei an dieser Stelle gedankt.

### Literatur.

- [1] DIETRICH, I.: Z. angew. Phys. **1**, 377 (1949). — DIETRICH, I., u. E. RÜCHARDT: Z. Naturforschg. **4a**, 482 (1949). — [2] KOHLER, M.: Ann. Phys. **38**, 542 (1940). — [3] KOHLER, M.: Naturwiss. **29**, 164 (1941). — [4] FRASER, M.: Phil. Mag. **25**, 785 (1938). — [5] TERADA, T., T. TSUTSUI and M. FAMANO: Proc. imp. Acad. Tokyo **3**, 507 (1927). — [6] FENG, P. C., and W. BAND: Proc. phys. Soc., Lond. **46**, 515 (1934). — [7] DICKLER, M.: Phys. Z. **43**, 422 (1942).

München, Physikalisches Institut der Universität, Januar 1951.



# Ergebnisse der erweiterten phänomenologischen Theorie der Supraleitung.

Von

JOHANNES GEISS.

Mit 16 Figuren im Text.

(Eingegangen am 1. Februar 1951.)

Die Auswirkung einer allgemeinen Funktion  $\mathfrak{G}(\mathfrak{N})$  an Stelle des linear-skalaren Zusammenhanges zwischen Suprastromdichte  $\mathfrak{N}$  und Supraimpuls  $\mathfrak{G}$  auf die Ergebnisse der Theorie wird an zwei Grenzfällen untersucht: Unter der Annahme gleicher Richtung von  $\mathfrak{G}$  und  $\mathfrak{N}$  aber nichtlinearer Abhängigkeit ihrer Beträge und bei Einführung einer Maximalstromdichte werden quantitative Angaben über die Strom- und Magnetfeldverteilung in Halbraum, Platte und Draht, über die Eindringtiefe, die scheinbare Suszeptibilität und die Abweichungen von der SILSBEEschen Hypothese im stationären Zustand gemacht. Für die Tensortheorie werden Strom- und Magnetfeldverteilung im Draht berechnet.

## § 1. Einleitung<sup>1</sup>.

In der phänomenologischen Theorie der Supraleitung [2], [8] bis [13] werden die MAXWELLSchen Grundgleichungen durch die beiden LONDONschen Differentialgleichungen ergänzt. In diesen tritt der Vektor  $\mathfrak{G}$  auf, der von M. VON LAUE [12] als „Supraimpuls“ eingeführt wurde. Er ist eine Funktion der Suprastromdichte  $\mathfrak{N}$ . Der Zusammenhang zwischen  $\mathfrak{N}$  und  $\mathfrak{G}$  war in der ursprünglichen Fassung der Theorie durch die Beziehung

$$\mathfrak{G} = \lambda \cdot \mathfrak{N} \quad (1.1)$$

gegeben. Um einer Anisotropie der Supraleitfähigkeit in nichtkubischen Kristallen Rechnung zu tragen auf die Experimente von D. SHOENBERG [16] hinweisen, ersetzte M. VON LAUE [10] den Skalar  $\lambda$  durch einen symmetrischen Tensor zweiter Stufe:

$$\mathfrak{G}_\alpha = \sum_\beta \lambda_{\alpha\beta} \cdot \mathfrak{N}_\beta \quad (\alpha = 1, 2, 3). \quad (1.2)$$

HEISENBERGS Quantentheorie der Supraleitung [4] bis [7] fordert eine Maximal-Suprastromdichte  $I_m$ , die nicht überschritten werden kann. (Eine Berücksichtigung dieser Forderung in den LONDONschen Gleichungen gab zuerst H. KOPPE [6] und [7].) M. VON LAUE ([11] und [12],

<sup>1</sup> Vgl. auch die Einleitungen von [20] und [21].

† Die Wahl der verwendeten Symbole, die Nomenklatur sowie die Benutzung des LORENTZschen Maßsystems erfolgt im Anschluß an [12].

S. 104ff.) hat nun die Theorie für einen ganz allgemeinen, umkehrbar eindeutigen und gegebenenfalls nichtlinearen Zusammenhang zwischen Supraimpuls und Suprastromdichte formuliert und gezeigt, daß die wesentlichsten Leistungen der alten Theorie erhalten bleiben. Die so erweiterte Theorie umfaßt sowohl eine eventuelle Richtungsabhängigkeit der Supraleitfähigkeit als auch die Möglichkeit der Existenz einer maximalen Stromdichte.

In der vorliegenden Arbeit werden nur stationäre Zustände<sup>1</sup> behandelt. Für sie reduziert sich das System der MAXWELLSchen und LONDONSchen Gleichungen auf die beiden Beziehungen

$$c \cdot \text{rot } \mathfrak{H} = \mathfrak{J}^l, \quad (1.3) \quad c \cdot \text{rot } \mathfrak{G} = -\mathfrak{H}. \quad (1.4)$$

Elektrische Feldstärke und OHMScher Strom treten nicht auf. Elimination von  $\mathfrak{H}$  ergibt

$$-\text{rot rot } \mathfrak{G} = \Delta \mathfrak{G} - \text{grad div } \mathfrak{G} = \frac{1}{c^2} \cdot \mathfrak{J}^l. \quad (1.5)$$

Um diese Differentialgleichung lösen zu können, bedarf es der Kenntnis des Zusammenhanges zwischen  $\mathfrak{G}$  und  $\mathfrak{J}^l$ . Im folgenden werden nun zwei Grenzfälle dieses Zusammenhanges betrachtet und ihre Ergebnisse mit denen der skalaren Theorie verglichen:

A.  $\mathfrak{G}$  und  $\mathfrak{J}^l$  haben überall gleiche Richtung, aber ihre Beträge hängen nicht mehr linear voneinander ab. Der allgemeinste funktionale Zusammenhang ist dann

$$\mathfrak{G} = \lambda \cdot \varphi(I^l) \cdot \mathfrak{J}^l \quad (\text{Umkehrung: } \mathfrak{J}^l = \frac{1}{\lambda} \cdot \varphi(G) \cdot \mathfrak{G}), \quad (1.6)$$

wobei  $\lambda \cdot \varphi$  noch vom Material abhängen und eine Funktion der Temperatur  $T$  sein kann. Die Bedingung, daß  $\mathfrak{G}$  und  $\mathfrak{J}^l$  gleiche Richtung haben, ist exakt nur in solchen Fällen gewährleistet, in denen  $\mathfrak{J}^l$  parallel zu einer Drehachse oder senkrecht zu einer Spiegelebene des Kristalls fließt ([11] und [12], S. 106). Im kubischen Kristall ist aber auch bei beliebiger Stromrichtung der Ansatz (1.6) zum mindesten als Näherung gerechtfertigt, da eine eventuelle Abhängigkeit der Funktion  $\varphi(\mathfrak{J}^l)$  von der Richtung des Stromes im Kristall hier sicher klein sein wird gegenüber der Abweichung des Ansatzes (1.6) von der skalaren Theorie [1.1], denn der kubische Kristall hat 13 solcher Achsen, in denen  $\mathfrak{G}$  und  $\mathfrak{J}^l$  aus Symmetriegründen bestimmt gleiche Richtung haben. Hiervon haben

die 3 Richtungen, die gegenüberliegende Flächenmitten,  
die 6 Richtungen, die gegenüberliegende Kantenmitten und  
die 4 Richtungen, die gegenüberliegende Ecken des Kubus

<sup>1</sup> Über nichtstationäre Zustände s. [21].

verbinden, außerdem jeweils gleichen Zusammenhang der Beträge von  $\mathfrak{G}$  und  $\mathfrak{J}^l$ . Daher kommt sicher auch in der nichtlinearen Theorie das Verhalten des kubischen Kristalls dem eines isotropen Mediums recht nahe.

B.  $\mathfrak{G}$  und  $\mathfrak{J}^l$  haben nicht immer gleiche Richtung, aber der Zusammenhang ist linear. Das bedeutet die Gültigkeit der Tensorgleichung (1.2).

### A. Die nichtlineare Theorie für den Fall, daß $\mathfrak{G}$ und $\mathfrak{J}^l$ gleiche Richtung haben.

#### § 2. Nachweis, daß der Zusammenbruch der Supraleitung stets vom Rande des Supraleiters ausgeht.

Die Supraleitung bricht zusammen, wenn an einem Punkte des Leiters die Supraleitungsenergiedichte

$$W^l = \int (\mathfrak{J}^l, d\mathfrak{G}) \quad (2.1)$$

den kritischen Wert  $W_K$  erreicht ([11] und [12], S. 105 u. 112). Aus dem nachstehenden Satz ersieht man, daß dieser Zusammenbruch nur von der Oberfläche des Supraleiters ausgehen kann:

*„Im Innern eines Supraleiters beliebiger Form und Größe gibt es im stationären Zustand kein Maximum der Stromdichte, des Supraimpulses und der Supraleitungsenergiedichte; die größten Werte von  $I^l$ ,  $G$  und  $W^l$  liegen stets an der Oberfläche<sup>1</sup>.“*

*Beweis des Satzes* bei Annahme gleicher Richtung von  $\mathfrak{G}$  und  $\mathfrak{J}^l$ :  $P$  sei ein Punkt maximaler Stromdichte oder liege auf einer Linie, Fläche oder in einem Bereich mit maximalem  $I^l$  im Innern des Supraleiters. Aus der umkehrbar eindeutigen Zuordnung zwischen  $\mathfrak{G}$  und  $\mathfrak{J}$  zusammen mit der Forderung, daß  $G$  monoton mit  $I^l$  wächst<sup>2</sup>, folgt, daß  $G$  in  $P$  gleichfalls ein Maximum hat. Nach (2.1) gilt dasselbe für  $W^l$ .

Das Koordinatensystem wird nun so gelegt, daß  $\mathfrak{J}^l$  und  $\mathfrak{G}$  in  $P$  positive  $x$ -Richtung haben. Dann haben auch  $\mathfrak{J}_x^l$  und  $\mathfrak{G}_x$  in  $P$  maximalen Wert. Skalare Multiplikation von (1.5) mit  $\mathfrak{G}$  ergibt

$$\mathfrak{G}_x \cdot (\Delta \mathfrak{G}_x - \text{grad}_x \text{div } \mathfrak{G}) = \frac{1}{c^2} (\mathfrak{J}^l, \mathfrak{G}). \quad (2.2)$$

<sup>1</sup> Der Satz wurde von M. VON LAUE ([12], S. 24f.) formuliert und für die lineare, skalare Theorie bewiesen. Der Beweis des Satzes erstreckt sich dort auch auf das Magnetfeld. Die Übertragung des hier gegebenen Beweises für die nichtlineare Theorie auf das Magnetfeld ist nicht möglich, da im Gegensatz zur linearen Theorie die Symmetrie der MAXWELL-LONDONSchen Gleichungen in der nichtlinearen Theorie fehlt.

<sup>2</sup> Diese Forderung folgt für den hier behandelten Sonderfall gleicher Richtung von  $\mathfrak{G}$  und  $\mathfrak{J}^l$  aus den allgemeinen Voraussetzungen der erweiterten Theorie, vgl. [12], S. 104ff.

Die Ausdrücke der linken Seite werden durch Einsetzen des Ansatzes (1.6) umgeformt. Dabei wird die Gleichung  $\operatorname{div} \mathfrak{J} = 0$ , die aus (1.3) folgt, benutzt und beachtet, daß in  $P$   $\operatorname{grad} I = 0$  und  $\mathfrak{J}_x^i = \mathfrak{J}_z^i = \frac{\partial \mathfrak{J}_x^i}{\partial x} = 0$  sind. Im Punkte  $P$  gilt dann:

$$\begin{aligned} \Delta \mathfrak{G}_x &= \lambda \left\{ \varphi \cdot \frac{\partial^2 \mathfrak{J}_x^i}{\partial x^2} + \frac{d\varphi}{dI^i} \cdot \mathfrak{J}_x^i \cdot \frac{\partial^2 I^i}{\partial x^2} \right\} + \frac{\partial^2 \mathfrak{G}_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \mathfrak{G}_x}{\partial z^2}, \\ \operatorname{grad}_x \operatorname{div} (\varphi \cdot \mathfrak{J}^i) &= \operatorname{grad}_x \left( \mathfrak{J}^i, \frac{d\varphi}{dI^i} \cdot \operatorname{grad} I^i \right) \\ &= \frac{d\varphi}{dI^i} \cdot \operatorname{grad}_x (\mathfrak{J}^i, \operatorname{grad} I^i) = \frac{d\varphi}{dI^i} \cdot \mathfrak{J}_x^i \cdot \frac{\partial^2 I^i}{\partial x^2}. \end{aligned}$$

Diese Ergebnisse werden in Gl. (2.2) eingesetzt:

$$\mathfrak{G}_x \left( \lambda \cdot \varphi(I^i) \cdot \frac{\partial^2 \mathfrak{J}_x^i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathfrak{G}_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \mathfrak{G}_x}{\partial z^2} \right) = \frac{1}{c^2} (\mathfrak{J}^i, \mathfrak{G}). \quad (2.3)$$

$\mathfrak{G}_x$  ist positiv, die Summanden der Klammer aber sind kleiner oder gleich Null, da die zweiten Ableitungen einer Funktion nach derselben Variablen am Maximum nicht positiv sein können. Die linke Seite der Gl. (2.3) ist also kleiner oder gleich Null, während die rechte Seite positiv sein muß. Der Widerspruchsbeweis für den obigen Satz ist somit geführt.

Für die lineare, skalare Theorie vereinfacht sich der Beweis wesentlich. Dort ist  $\operatorname{div} \mathfrak{G} = 0$ , und die Gl. (2.2) wird zu

$$\lambda \cdot \mathfrak{J}_x^i \cdot \Delta \mathfrak{J}_x^i = \frac{1}{c^2} \mathfrak{J}^{i2}. \quad (2.4)$$

Wieder ist die linke Seite kleiner oder gleich Null, während die rechte Seite positiv ist<sup>1</sup>.

### § 3. Bestimmungsmöglichkeit der Funktion $\mathfrak{G}(\mathfrak{J}^i)$ durch Messung der Grenzstromstärke im Hohlzylinder.

Es wird ein supraleitender Hohlzylinder mit innerem Radius  $R_i$  und äußerem Radius  $R_a$  betrachtet. Er sei von einem Strom der Stärke  $J$  durchflossen. Durch die Achse des Hohlzylinders fließe außerdem in einem normal- oder supraleitenden Draht ein Strom  $I$ . Beide Ströme werden positiv gerechnet, wenn sie in Richtung der positiven  $z$ -Achse fließen (Fig. 1). Gemessen wird für verschiedene äußere Radien bei konstantem inneren Radius und konstantem Achsenstrom  $I$  die Stromstärke  $J_k$ , bei der die Supraleitung im Hohlzylinder zusammenbricht. Dabei soll der Zusammenbruch von der Innenfläche des Hohlzylinders

<sup>1</sup> Wegen der Symmetrie der MAXWELL-LONDONSCHEN Gleichungen in  $\mathfrak{J}$  und  $\mathfrak{J}^i$  in der linearen, skalaren Theorie läßt sich hier der Beweis auch wieder auf das Magnetfeld übertragen.



ausgehen. Die beschriebenen Messungen kann man zur Bestimmung der Funktion  $\mathfrak{G}(\mathfrak{R})$  auswerten, wie die folgende Überlegung zeigt:

Bei Einführung von Zylinderkoordinaten  $r, \theta, z$  haben  $\mathfrak{R}^l$  und  $\mathfrak{G}$   $z$ -Richtung und  $\mathfrak{H}$   $\theta$ -Richtung. Alle drei Vektoren sind Funktionen von  $r$  allein. Gl. (1.5) erhält dadurch die Form

$$\frac{d^2 \mathfrak{G}_z}{dr^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{d \mathfrak{G}_z}{dr} - \beta^2 \cdot \mathfrak{H}^l(\mathfrak{R}_z^l) \cdot \mathfrak{G}_z \quad \text{mit} \quad \beta^2 = \frac{1}{\lambda_c^2} \quad (3.1)$$

Nach der obigen Vorschrift werden die Messungen so ausgeführt, daß am Innenrande die Energiedichte der Supraleitung den kritischen Wert  $W_K$  annimmt (vgl. [11] und [12], S. 112). Durch dieses Verfahren hat  $\mathfrak{G}_z(R_i)$  stets die gleiche Größe  $G_K$ ; denn durch  $W^l$  ist  $G$  eindeutig bestimmt.

Aber auch der Wert von  $\frac{d}{dr} \mathfrak{G}_z$  am Innenrande ist bei allen Messungen derselbe. Das erkennt man aus (1.4), wenn man bedenkt, daß  $\mathfrak{G}_\theta(R_i)$  nur durch den Strom in der Achse bestimmt ist, der nicht geändert wird. Im Sinne der Theorie der gewöhnlichen Differentialgleichungen liegt also eine Anfangsbedingung vor, und die eindeutige Lösung der Gl. (3.1) ist gewährleistet; d.h., bei allen Messungen ist  $\mathfrak{G}_z$  die gleiche Funktion von  $r$ . Diese wird nur jedesmal bei einem anderen äußeren Radius  $R_a$  abgeschnitten. Dasselbe gilt wegen der eindeutigen Zuordnung (1.6) für  $\mathfrak{R}_z^l$ , und so kann man aus der Messung von  $J_g(R_a)$  auf die Funktion  $\mathfrak{R}_z^l(r)$  schließen:

$$2\pi \cdot \int_{R_i}^{R_a} r \cdot \mathfrak{R}_z^l(r) \cdot dr = J_g(R_a),$$

$$\mathfrak{R}_z^l(r) = \frac{1}{2\pi r} \cdot \frac{d}{dr} J_g(r). \quad (3.2)$$

Mit diesem Ergebnis lassen sich aus (1.3) und (1.4) nacheinander  $\mathfrak{G}_\theta$  und  $\mathfrak{G}_z$  als Funktionen von  $r$  bestimmen. Es ergibt sich:

$$\mathfrak{G}_z(r) = \frac{1}{2\pi c^2} \cdot \left\{ \int_{R_i}^r J_g(\varrho) \frac{d\varrho}{\varrho} + J' \cdot \ln\left(\frac{r}{R_i}\right) \right\} + \mathfrak{G}_z(R_i). \quad (3.3)$$

Die Gl. (3.2) und (3.3) bilden eine Parameterdarstellung des gesuchten funktionalen Zusammenhanges zwischen  $\mathfrak{G}$  und  $\mathfrak{R}^l$ . Parameter ist  $r$ . Die einzige noch freie Integrationskonstante,  $\mathfrak{G}_z(R_i)$ , bestimmt sich aus der Forderung  $\mathfrak{G} = 0$  für  $\mathfrak{R}^l = 0$ .

Für dicke Wandstärken, d.h. wenn  $R_a - R_i$  groß gegen eine passend zu definierende Eindringtiefe des Magnetfeldes ist, versagt die angegebene



Fig. 1. Zur Bezeichnung der Ströme in einem supraleitenden Hohlzylinder mit einem axialen Draht.

Methode. Dann fließt nämlich in einer Schutzschicht unter der Innenfläche ein Strom der Stärke  $J'$ , damit das Innere des Hohlzylinders feldfrei bleibt, und außen fließt ein Strom der Stärke  $J' - J$ . Die Supraleitung bricht am Innenrande nur dann zusammen, wenn dort das von dem Strom in der Achse erzeugte Magnetfeld gleich  $H_K$  ist, unabhängig von der Stromstärke  $J$ . Durch Steigerung von  $J$  kann die Supraleitung nur vom Außenrande her zusammenbrechen. Anders für dünne Wandstärken. Hier hat der Strom  $J$  auch einen Einfluß auf die Stromdichte am Innenrande. Wählt man  $J'$  so, daß  $H(R_i)$  etwas kleiner als  $H_K$  ist, und läßt  $J$  entgegengesetzt zu  $J'$  fließen, so ist bei Steigerung von  $J$  gewährleistet, daß die Supraleitung am Innenrande des Hohlzylinders zusammenbricht.

#### § 4. Spezielle Ansätze des Zusammenhanges zwischen $\mathfrak{G}$ und $\mathfrak{J}^I$ .

Der Zusammenhang zwischen  $\mathfrak{G}$  und  $\mathfrak{J}$  ist vorerst noch nicht bekannt. Die folgenden Betrachtungen müssen daher mit willkürlichen Ansätzen durchgeführt werden. Diese sollen der Forderung nach der *Existenz einer maximalen Stromdichte* gerecht werden. Es wird sich zeigen, daß, besonders in Fällen einer erheblichen Abweichung von der linearen Theorie, die spezielle Wahl der Funktion  $\mathfrak{G}(\mathfrak{J})$  auf die Ergebnisse keinen großen Einfluß hat. Dadurch erhält nachträglich das Rechnen mit willkürlichen Ansätzen eine Rechtfertigung.

Ein sehr einfacher Typ von Funktionen, bei dem für beliebig weit wachsenden Supraimpuls der Betrag der Stromdichte einen Maximalwert  $I_m$  nicht überschreitet, während für kleine Werte von  $G$   $I^I$  und  $G$  proportional sind, ist gegeben durch

$$\mathfrak{J}^I = \frac{1}{\lambda} \cdot \mathfrak{G} \cdot \frac{i}{\int_0^{\frac{G}{\lambda I_m}} \frac{1}{1 + \left(\frac{G}{\lambda I_m}\right)^2} d\left(\frac{G}{\lambda I_m}\right)}. \quad (4.1)$$

Dieser Ansatz führt dazu, Relativwerte einzuführen, da in ihm  $I_m$  nur in dem Verhältnis  $\frac{G}{\lambda I_m}$  auftritt:

$$\mathfrak{j} = \frac{\mathfrak{J}^I}{I_m}, \quad \mathfrak{g} = \frac{\mathfrak{G}}{\lambda I_m}, \quad \mathfrak{h} = \frac{\mathfrak{H}}{\lambda I_m}, \quad w = \frac{W^I}{\lambda I_m^2}, \quad x'_i = \beta x_i. \quad (4.2)$$

(Alle übrigen in der Einheit  $\beta^{-1}$  gemessenen Längen werden ebenfalls mit einem Strich versehen.) Die Abweichungen von der linearen Theorie werden bei geringen Stromdichten recht klein sein, da sie experimentell noch nicht gefunden wurden. Deshalb ist anzunehmen, daß man bei der Formel (4.1)  $n = 2$  ausschließen kann. In den nächsten Paragraphen werden nun die Ergebnisse des linearen Ansatzes

$$\mathfrak{j} = \mathfrak{g} \quad (4.3)$$

mit denen der beiden extremen Möglichkeiten des nichtlinearen Ansatzes (4.1)

$$\text{II} \quad j = g \cdot \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{\sqrt[n]{1 + g^n}} = \begin{cases} g & \text{für } g \leq 1 \\ \frac{g}{g} & \text{für } g \geq 1, \end{cases} \quad (4.4)$$

$$\text{III} \quad j = g \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + g^2}} \quad (4.5)$$

verglichen (Fig. 2). Der Ansatz II erfüllt zwar nicht mehr die Bedingung der umkehrbaren Eindeutigkeit, die Aussagen der §§ 2 und 3 lassen

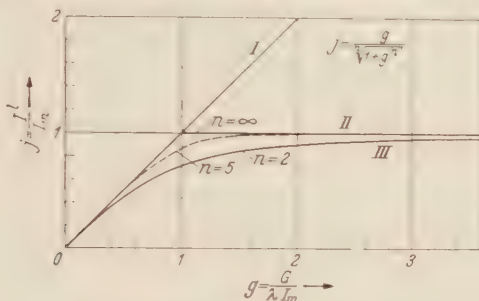


Fig. 2. Zusammenhang zwischen  $G$  und  $j$ .

sich aber auf ihn übertragen, wie man leicht einsieht. Seiner Bedeutung nach ist er nur ein Grenzfall, der mathematisch besonders einfach zu behandeln ist. Mit seiner exakten Gültigkeit ist nicht zu rechnen. Der Ansatz III wurde von H. KOPPE [7] eingeführt.

Mit den Relativwerten schreiben sich die Gl. (1.3) bis (1.5):

$$\text{rot } \vec{j} = \vec{j}, \quad (4.6) \quad \text{rot } \vec{g} = -\vec{j}, \quad (4.7)$$

$$-\text{rot rot } \vec{g} = \Delta \vec{g} - \text{grad div } \vec{g} = \vec{j}. \quad (4.8)$$

Die Gleichung für die Energiedichte (2.1) bleibt formal erhalten:

$$w = \int_0^g j(g) dg. \quad (4.9)$$

Das Integral läßt sich für alle drei Ansätze leicht lösen:

$$w_{\text{I}} = \frac{1}{2} g^2 = \frac{1}{2} j^2, \quad (4.10)$$

$$w_{\text{II}} = \begin{cases} \frac{1}{2} g^2 = \frac{1}{2} j^2 & \text{für } g \leq 1 \\ g - \frac{1}{2} & \text{für } g \geq 1, \end{cases} \quad (4.11)$$

$$w_{\text{III}} = \sqrt{1 + g^2} - 1 = \frac{g}{j} - 1. \quad (4.12)$$

Für kleine Werte von  $g$  und  $j$  gehen die beiden Formeln der nichtlinearen Theorie in die der linearen, (4.10), über.

### § 5. Strom- und Magnetfeldverteilung im Halbraum. Eindringtiefe des Magnetfeldes.

Dicke Supraleiter, d.h. solche, deren Ausdehnungen und Krümmungsradien der Oberfläche groß sind gegenüber der Eindringtiefe des Magnetfeldes, verhalten sich in der Strom- und Magnetfeldverteilung wie der Halbraum. Dieser wird daher jetzt als praktisch wichtigster Fall behandelt. — Der homogene Supraleiter erstreckt sich über den Halbraum  $z > 0$ . Im Außenraum bestehe in  $y$ -Richtung das Magnetfeld  $H_0$  (Fig. 3). (Ergebnis für die lineare Theorie — Ansatz I —, s. [12], S. 22.)

Die Lösung der MAXWELL-LONDONSchen Differentialgleichungen (4.6) und (4.7) für den nichtlinearen Ansatz II erfolgt mathematisch in zwei räumlichen Bereichen. Ihre Grenzebene sei  $z' = a'_0$ , s. Fig. 3. Unter der Oberfläche, im Gebiet  $0 \leq z' \leq a'_0$ , ist  $j = 1$ , in dem tiefer im Supraleiter liegenden Bereich  $z' > a'_0$  ist  $j \leq 1$ . Hier gleichen die Lösungen mit Ausnahme der Integrationskonstanten denen der linearen Theorie:

$$j_x = g_x = h_y = e^{a'_0 - z'} \quad (\text{für } z' > a'_0). \quad (5.1)$$

Fig. 3. Schema einer supraleitenden Halbebene.

An der Ebene  $z' = a'_0$  müssen  $h_y$  und  $g_x$  stetig sein, was aus der Anwendung des STOKESschen Satzes auf die Gl. (4.6) und (4.7) folgt. Bei Stetigkeit von  $g_x$  ist auch  $j_x$  stetig, also muß  $j_x$  an der Ebene  $a'_0$  auch von innen her den Wert 1 erreichen. Dies ist bei der Wahl der Integrationskonstanten in (5.1) bereits berücksichtigt. — Im Gebiet  $0 \leq z' \leq a'_0$  ist  $j = 1$ , und die Gl. (4.6) wird zu einer inhomogenen gewöhnlichen Differentialgleichung für  $h_y$ , deren Lösung

$$h_y = h_0 - z' \quad (\text{für } 0 \leq z' \leq a'_0) \quad \text{mit} \quad h_0 = \frac{H_0}{\lambda J_m} \quad (5.2)$$

ist. Bei Verwendung dieses Ergebnisses erhält man aus (4.7)

$$g_x = \frac{z'^2}{2} - h_0 \cdot z' + g_0 \quad (\text{für } 0 \leq z' \leq a'_0). \quad (5.3)$$

Die Stetigkeitsbedingungen des Magnetfeldes und des Supraimpulses an der Ebene  $z' = a'_0$  liefern die beiden noch unbestimmten Konstanten:

$$a'_0 = h_0 - 1, \quad (5.4) \quad g_0 = \frac{1}{2} (h_0^2 + 1). \quad (5.5)$$

Die Ergebnisse lassen sich mittels der Formeln (4.2) in das LORENTZ-Maßsystem zurücktransformieren. Sie gelten nur für

$$h_0 = \frac{H_0}{\lambda J_m} \geq 1. \quad (5.6)$$



Im anderen Falle reicht das Magnetfeld nicht aus, um eine Zone mit Sättigungsstromdichte zu bilden. Es gelten einfach die Lösungen der linearen Theorie.

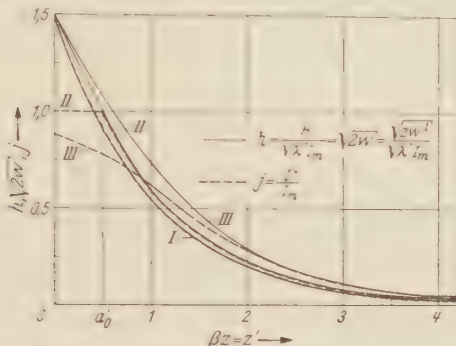


Fig. 4. Verlauf von  $H$ ,  $W^I$  und  $I^I$  im Halbraum.  $h_0 = \frac{H_0}{\sqrt{\lambda} I_m} = 1,5$ .

Für den nichtlinearen Ansatz III hat H. KOPPE [7] die exakte Lösung im Halbraum in einer Parameterdarstellung angegeben:

$$h_y = 2 \cdot \sin \alpha, \quad (5.7) \quad j_x = \frac{2 \cdot \sin \alpha \cdot \cos \alpha}{2 \cdot \sin^2 \alpha + 1}, \quad (5.8)$$

$$z' - z_0 = -\ln \left( \frac{2 \alpha}{2} \right) - 2 \cos^2 \alpha. \quad (5.9)$$

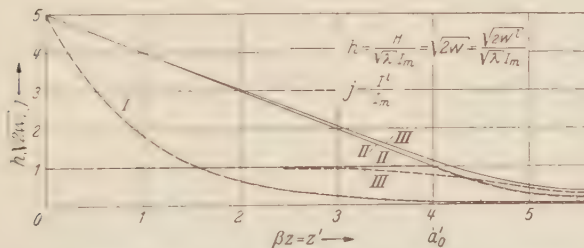


Fig. 5. Verlauf von  $H$ ,  $W^I$  und  $I^I$  im Halbraum.  $h_0 = \frac{H_0}{\sqrt{\lambda} I_m} = 5$ .

Parameter ist  $\alpha$ . Die einzige noch zu bestimmende Integrationskonstante  $z'_0$  ergibt sich aus der Bedingung  $h_y(0) = h_0$ .

Beide Lösungen setzen den Eindeutigkeitssatz der erweiterten Theorie voraus, dessen Beweis F. BECK [20] erbrachte.

### Diskussion.

1. Den Einfluß der Größe  $h_0 = \frac{H_0}{\sqrt{\lambda} I_m}$  auf die Strom- und Magnetfeldverteilung im Innern des dicken Supraleiters zeigen Fig. 4 und 5. Für  $h_0 = 1,5$  sind die Abweichungen zwischen allen drei Kurven noch recht gering. Dagegen ist für  $h_0 = 5$  der Unterschied zwischen der

linearen und der nichtlinearen Theorie groß, während der Einfluß des speziellen Zusammenhanges zwischen  $\mathfrak{G}$  und  $\mathfrak{H}'$  innerhalb der nichtlinearen Theorie unbedeutend ist. Das zeigt der fast übereinstimmende Verlauf der Kurven II und III in Fig. 5, die ja aus den extremen Möglichkeiten der Funktion  $\mathfrak{G}(\mathfrak{H})$  gewonnen wurden. (Vgl. auch die Diskussion am Schluß von § 7.)

2. In der erweiterten Theorie gilt ganz allgemein für den Halbraum ([11] und [12], S. 108)

$$H = \sqrt{2} W^I. \quad (5.10)$$

Ein Vergleich der Formeln (4.11) und (4.12) mit den Ergebnissen dieses Paragraphen bestätigt diese Gleichung für die Ansätze II und III.

3. Die *Eindringtiefe* des Magnetfeldes läßt sich durch

$$D = \frac{1}{H_0} \cdot \int_0^\infty H \cdot dz \quad (5.11)$$

definieren. Zur Berechnung wird wieder das reduzierte Maßsystem verwendet:

$$D' = \frac{1}{h_0} \cdot \int_0^\infty h \cdot dz'. \quad (5.12)$$

In der linearen Theorie (Ansatz I) ergibt sich  $D'_I = 1$ ,  $D_I = \beta^{-1}$ . Für den Fall des Ansatzes II folgt aus (5.1) und (5.2)

$$D'_{II} = \frac{1}{2} \left( h_0 + \frac{1}{h_0} \right), \quad D_{II} = \frac{\beta^{-1}}{2} \left( \frac{H_0}{\lambda \cdot I_m} + \frac{\lambda \cdot I_m}{H_0} \right) \quad (5.13)$$

Diese Gleichungen gelten nur für  $h_0 = 1$  bzw.  $H_0 = \lambda \cdot I_m$ , s. (5.6). Auch für den Ansatz III läßt sich das Integral elementar lösen, vgl. (5.7) und (5.9):

$$D'_{III} = \sqrt{1 + \frac{h_0^2}{4}}, \quad D_{III} = \beta^{-1} \cdot \sqrt{1 + \frac{H_0^2}{4\lambda^2 I_m^2}}. \quad (5.14)$$

Die Abhängigkeit der Eindringtiefe von der Stärke des angelegten Magnetfeldes ist in Fig. 6 gezeigt. Für starke Felder ergibt sich eine große Abweichung der nichtlinearen von der linearen Theorie, während der Spielraum recht klein ist, innerhalb dessen die Funktion bei einer beliebigen nichtlinearen Funktion  $\mathfrak{G}(\mathfrak{H})$  verlaufen muß (schraffiertes Gebiet), immer die Existenz einer Maximalstromdichte vorausgesetzt. Für hinreichend starkes Magnetfeld ( $h_0 \gg 1$ ) ist für die beiden nichtlinearen Ansätze II und III  $D = \frac{1}{2} \cdot \frac{H_0}{I_m}$ . Die Formel entspricht einem

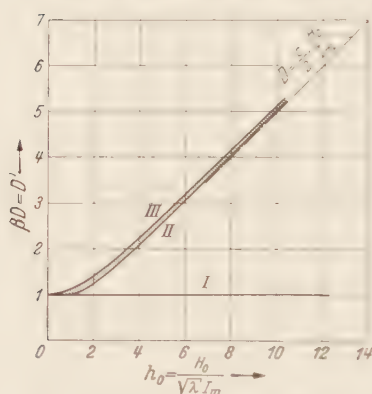


Fig. 6. Eindringtiefe des Magnetfeldes in den Halbraum.

vollständig linearen Abklingen des Feldes. In ihr ist die Supraleitungskonstante  $\lambda$  nicht mehr enthalten. Daher ist sie zur Bestimmung von  $I_m$  besonders geeignet. Über ihre Anwendbarkeit entscheidet allerdings das Verhältnis von  $|\lambda I_m|$  zum kritischen Magnetfeld  $H_K$ . Hierüber wird in § 10 berichtet.

### § 6. Der stromdurchflossene Draht.

Ein unendlich langer Draht mit dem Radius  $R$  sei von einem Strom der Stärke  $J$  durchflossen. Bei Einführung von Zylinderkoordinaten  $r, \theta, z$  haben aus Symmetriegründen  $\mathfrak{F}$  und  $\mathfrak{G}$   $z$ -Richtung und hängen nur von  $r$  ab. Dadurch vereinfachen sich die MAXWELL-LONDONSchen Vektorgleichungen zu zwei gewöhnlichen Differentialgleichungen, vgl. ([11] und [12], S. 109). Die Lösung für die lineare Theorie ist unter ([12], S. 29) zu finden.

Die Lösung für den Ansatz II erhält man ohne Schwierigkeit, entsprechend dem Verfahren beim supraleitenden Halbraum (§ 5):

für  $a'_1 \leq r' \leq R'$ :

$$\mathfrak{h}_\theta = \frac{r'}{2} - \left(\frac{R'}{2} - h_0\right) \cdot \frac{R'}{r'}, \quad \mathfrak{h}_z = 1, \quad \mathfrak{g}_z = \frac{r'^2}{4} - \left(\frac{R'}{2} - h_0\right) R' \cdot \ln r' + c_1, \quad (6.1)$$

für  $0 \leq r' \leq a'_1$ :

$$\mathfrak{h}_z = \mathfrak{g}_z = \frac{I_0(i r')}{I_0(i a'_1)}, \quad (6.2) \quad \mathfrak{h}_\theta = \frac{-i I_1(i r')}{I_0(i a'_1)}, \quad (6.3)$$

mit

$$\frac{a_1'^2}{2} - a'_1 \frac{-i I_1(i a'_1)}{I_0(i a'_1)} = R' \left(\frac{R'}{2} - h_0\right), \quad (6.4)$$

$$c_1 = 1 - \frac{a_1'^2}{4} + \left(\frac{R'}{2} - h_0\right) R' \cdot \ln a'_1. \quad (6.5)$$

$h_0 = \frac{H_0}{|\lambda I_m|}$  ist der Betrag des durch den Strom erzeugten Magnetfeldes an der Oberfläche des Drahtes im reduzierten Maßsystem. Nach der MAXWELLSchen Theorie besteht die Beziehung

$$H_0 = \frac{J}{2\pi c R} \quad (6.6)$$

( $J$  = Gesamtstromstärke). Für die Diskussion der SILSBEESchen Hypothese in § 10 ist es jedoch zweckmäßig, die Integrationskonstante durch  $H_0$  und nicht durch  $J$  auszudrücken. Aus der transzendenten Gl. (6.4) kann  $a'_1$  ermittelt werden, und mit diesem Ergebnis wird aus (6.5)  $c_1$  bestimmt. Die Gl. (6.1) bis (6.3) gelten nur, solange der Strom so stark ist, daß  $a'_1 \leq R'$  bleibt, vgl. (5.6). Ist andererseits  $J$  so groß, daß fast der ganze Draht mit der Maximalstromdichte erfüllt ist, so ergibt sich

$$G(r) = \lambda \cdot I_m \cdot \frac{(\beta r)^2}{4} + G(0). \quad (6.7)$$

$G(0)$  wird durch die Stromdichte in der Achse gemäß (1.6) bestimmt. Ist nun nicht mehr  $I^l(0) \ll I_m$ , so ergibt sich eine starke Abhängigkeit der Konstante  $G(0)$  von der speziellen Wahl der Funktion  $\Theta(\xi)$ . Für

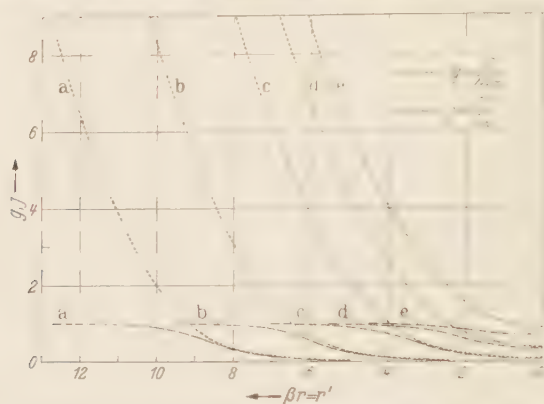


Fig. 7. Verlauf von  $G$  und  $I^l$  beim stromdurchflossenen Draht nach Ansatz III.

den Ansatz II ist diese Funktion bis zu  $I = I_m$  linear, während für die Ansätze (4.1) mit endlichem  $n$  für  $I^l \rightarrow I_m$   $G \rightarrow \infty$  geht. Bei der Anwendung des Ansatzes II ist demnach vorzusetzen, daß ein Punkt

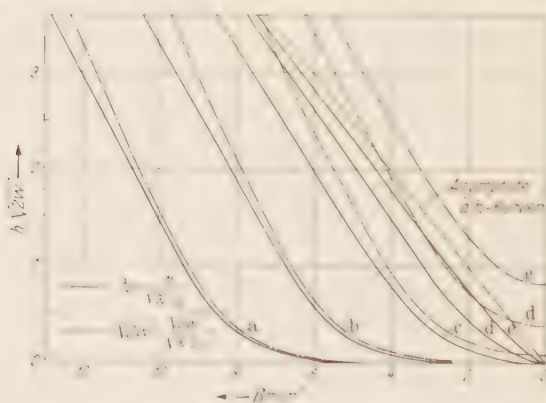


Fig. 8. Verlauf von  $H$  und  $W^l$  im stromdurchflossenen Draht nach Ansatz III.

im Leiter existiert, an dem  $I$  der Maximalstromdichte  $I_m$  nicht zu nahe kommt, damit man für  $G$  einen vernünftigen Wert erhält; etwa  $I^l \geq \frac{1}{2} I_m$ . Bedingung dafür beim stromdurchflossenen Draht ist, vgl. (6.2):

$$a'_1 \geq 1. \quad (6.8)$$

Bei Verwendung des Ansatzes III läßt sich für den stromdurchflossenen Draht keine exakte Lösung angeben. Deshalb wurde das



numerische Integrationsverfahren nach STÖRMER [18] und [15] angewendet. Fig. 7 zeigt das Ergebnis der Integration für fünf verschiedene Werte von  $|\mathfrak{g}_z|$ ,  $r=0$ .  $j_z$  wird aus Gl. (4.5) bestimmt.  $h_0$  ergibt sich durch numerische Differentiation der Kurven  $g_z(r')$ . Statt der Supraenergiedichte  $\alpha$ , gewonnen aus der Formel (4.12), wird in Fig. 8 neben dem Magnetfeld die Größe  $|2\alpha|$  aufgetragen. Dies gestattet einen Vergleich der Energiedichten des Magnetfeldes und des Supraströmes, die beim dicken Supraleiter überall denselben Wert haben, vgl. (5.10). Die numerische Integration ist so weit durchgeführt, bis  $j$  praktisch den Wert 1 erreicht. Der weitere Verlauf der Kurven ergibt sich dann aus den Formeln des Ansatzes II im Sättigungsgebiet, (6.1). Die Integrationskonstanten müssen dabei so gewählt werden, daß  $h$  und  $g$  stetig sind.

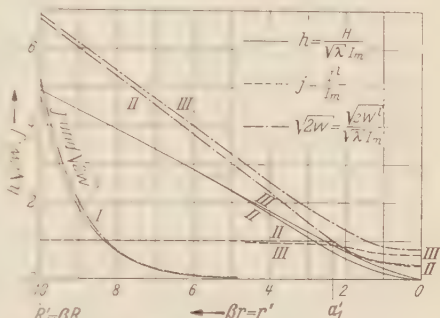


Fig. 9. Der stromdurchflossene Draht.  $\beta R = R' = 10$ ,  
 $\frac{J}{\pi R^2 I_m} = 0,982 \hat{=} h_0 = \frac{H_0}{\sqrt{\lambda} I_m} = 4,9$ .

Fig. 9 zeigt den Verlauf von  $\mathfrak{J}_z$ ,  $\mathfrak{G}_0$  und  $|2W|$  für dieselbe Stromstärke bei Verwendung der drei Ansätze. Als Radius ist  $R = 10 \cdot \beta^{-1}$  gewählt. Diskussion und Vergleich mit dem Halbraum s. § 7.

## § 7. Der Draht im longitudinalen Magnetfeld.

Der in § 6 beschriebene Draht wird jetzt einem homogenen, longitudinalen Magnetfeld der Stärke  $H_0$  ausgesetzt. Zur Abschirmung des Drahtinnern gegen dieses Magnetfeld wird sich — wie auch aus der linearen Theorie bekannt — ein Ringstrom bilden, d.h. die Richtung des Vektors  $\mathfrak{J}$  ändert sich mit dem Azimut. Im Gegensatz zu den bisher behandelten Beispielen kann man es daher nicht einrichten, daß die Stromrichtung überall mit einer Drehachse des Kristalls zusammenfällt oder senkrecht auf einer Spiegelungsebene steht. Hier ist deshalb die Annahme, daß  $\mathfrak{J}'$  und  $\mathfrak{G}$  gleiche Richtung haben, selbst für den kubischen Kristall willkürlich, näherungsweise aber durch die Überlegungen in § 1 gerechtfertigt.

Aus Symmetriegründen haben  $\mathfrak{J}$   $z$ -Richtung,  $\mathfrak{J}'$  und  $\mathfrak{G}$   $\vartheta$ -Richtung, und alle Größen hängen nur von  $r$  ab. Über die lineare Theorie (Ansatz I) s. ([12], S. 40). Bei Zugrundelegung des Ansatzes II erhält man (vgl. § 5):

für  $a'_2 \leq r' \leq R'$ :

$$\mathfrak{J}_z = h_0 - (R' - r'), \quad j_\vartheta = 1, \quad \mathfrak{G}_0 = \frac{r'^2}{3} + \frac{r'}{2} (R' - h_0) + \frac{c_2}{r'}, \quad (7.4)$$

für  $0 \leq r' \leq a'_2$ :

$$h_z = \frac{I_0(i r')}{-i I_1(i a'_2)}, \quad j_\theta = g_\theta = -\frac{I_1(i r')}{I_1(i a'_2)}, \quad (7.2)$$

mit den Konstanten

$$a'_2 - \frac{I_0(i a'_2)}{-i I_1(i a'_2)} = R' - h_0, \quad (7.3) \quad c_2 = \frac{a_2'^3}{3} - \frac{a_2'^2}{2} (R' - h_0) - a'_2. \quad (7.4)$$

Die Lösung des Problems für den Ansatz III muß auch hier numerisch erfolgen. Die Integration wurde für vier verschiedene Werte von  $[h_z]_{r'=0}$  durchgeführt. Die so entstehenden Kurven werden hier aus Platzmangel nicht aufgeführt, sie werden jedoch bei der Gewinnung der Kurve III in Fig. 11 verwendet.

Ein Vergleich der Ergebnisse des Halbraumes, des stromdurchflossenen Drahtes und des Drahtes im longitudinalen Magnetfeld zeigt folgendes: Für schwache Magnetfelder, d.h. solange  $k_0$  den Wert 1 nicht wesentlich überschreitet, ergeben sich für den stromdurchflossenen Draht und für den Draht im longitudinalen Magnetfeld ähnliche Bilder der Strom- und Magnetfeldverteilung wie beim Halbraum (Fig. 4). Es besteht hier also kein nennenswerter Unterschied zwischen den Ergebnissen der linearen und denen der nichtlinearen Theorie. Die vorhandenen geringen Abweichungen zwischen beiden werden entscheidend bestimmt durch die spezielle Wahl der Funktion  $\vartheta(X)$ . — Bei starken Magnetfeldern, etwa für  $k_0 \approx 4$ , unterscheiden sich dagegen lineare und nichtlineare Theorie bedeutend, was man aus den Fig. 5 und 9 ersieht. (Für den Draht im longitudinalen Magnetfeld ergibt sich ein ganz ähnliches Bild.) Das Magnetfeld klingt im wesentlichen linear ab. Die Stärke dieses Abklingens ist bestimmt durch die Größe der Maximalstromdichte  $I_m$ ; denn der Hauptteil des Stromes fließt mit dieser konstanten Dichte in einer Schicht unter der Oberfläche. Daher ist der Einfluß des genauen Zusammenhanges zwischen  $\vartheta$  und  $\mathfrak{F}$  gering.

Beim Ansatz II gehen für  $R' \gg 1$  und  $R' - a'_1 \ll R'$  die Lösungen für den Draht (§§ 6 und 7) in die des Halbraumes (§ 5) über. Diese Bedingungen sind nach den Gl. (6.4) und (7.3) gleichbedeutend mit

$$R' \gg 1 \quad \text{und} \quad h_0 - 1 \ll R'. \quad (7.5)$$

Die entsprechenden Bedingungen beim Ansatz III sind neben  $R' \gg 1$  für den stromdurchflossenen Draht  $[j_z]_{r'=0} \ll 1$  und für den Draht im longitudinalen Magnetfeld  $[h_z]_{r'=0} \ll 1$ .

## § 8. Die stromdurchflossene Platte und die Platte im Magnetfeld.

Ihrem Charakter nach steht die Platte zwischen Halbraum und Draht. Für die Strom- und Magnetfeldverteilung gilt daher das diesen

Beispielen Gemeinsame. Eine ausführliche Diskussion würde nichts Neues bringen. Über die lineare Theorie s. ([12], S. 23 f.). Hier wird nur die Lösung angegeben, die man bei Verwendung des nichtlinearen Ansatzes II ganz entsprechend wie beim Halbraum erhält, da sie später gebraucht wird.

Die Platte sei in der  $x$ - und  $y$ -Richtung unendlich ausgedehnt und erstrecke sich in  $z$ -Richtung von  $-d$  bis  $+d$ , habe also die Dicke  $2d$ . Für die *stromdurchflossene Platte* gilt dann in der Hälfte  $z' \geq 0$ :

für  $0 \leq z' \leq a'_3$ :

$$g_x = j_x = \frac{\mathfrak{C} \cos z'}{\mathfrak{C} \cos a'_3}, \quad h_y = \frac{\mathfrak{C} \sin z'}{\mathfrak{C} \cos a'_3}, \quad (8.1)$$

für  $a'_3 \leq z' \leq d'$ :

$$j_x = \frac{a'^2_3}{2} (d' - h_0) z' + c_3, \quad j_z = 1, \quad h_y = h_0 - (d' - z'), \quad (8.2)$$

mit

$$a'_3 - \mathfrak{L} g a'_3 = d' - h_0, \quad (8.3) \quad c_4 = 1 - \frac{a'^2_3}{2} + (d' - h_0) \cdot a'_3. \quad (8.4)$$

$H_0$ , der Betrag des Magnetfeldes an der Oberfläche der Platte, wird durch die Flächendichte des Stromes nach der Gl. (8.5) bestimmt:

$$J = 2 \cdot \int_0^d j_z \cdot dz = 2 \cdot c \cdot H_0. \quad (8.5)$$

Wird die Platte einem *homogenen Magnetfeld* in  $y$ -Richtung der Stärke  $H_0$  ausgesetzt, so ergibt sich in ihrem Innern für  $z' \geq 0$ :

für  $0 \leq z' \leq a'_4$ :

$$-g_x = -j_x = \frac{\mathfrak{C} \sin z'}{\mathfrak{C} \sin a'_4}, \quad h_y = \frac{\mathfrak{C} \cos z'}{\mathfrak{C} \sin a'_4}, \quad (8.6)$$

für  $a'_4 \leq z' \leq d'$ :

$$-g_x = \frac{z'^2}{2} - (d' - h_0) z' + c_4, \quad -j_x = 1, \quad h_y = h_0 - (d' - z') \quad (8.7)$$

mit

$$a'_4 - \mathfrak{C} \operatorname{tg} a'_4 = d' - h_0, \quad (8.8) \quad c_4 = 1 - \frac{a'^2_4}{2} + (d' - h_0) \cdot a'_4. \quad (8.9)$$

Die Funktionen für  $z' < 0$  erhält man aus Symmetriebetrachtungen. Die Felder und Ströme müssen in beiden Fällen so groß sein, daß  $a'_3 \leq d'$  wird. Andernfalls gilt die lineare Theorie. Außerdem muß  $a'_4 = 1$  bleiben, vgl. (6.8).

Die Platte im Magnetfeld ist für den Ansatz III von H. KOPPE [7] näherungsweise ausführlich behandelt worden.

### § 9. Die scheinbare Permeabilität von Platte und Draht.

Eine für das Experiment wichtige Größe ist die scheinbare Permeabilität, für die Platte im äußeren Magnetfeld definiert durch

$$\mu_P = \frac{\bar{H}}{H_0} = \frac{1}{H_0 d} \cdot \int_0^d H dz = \frac{1}{h_0 d} \cdot \int_0^d h dz, \quad (9.1)$$

für den Draht im longitudinalen Magnetfeld durch

$$\mu_D = \frac{H}{H_0} = \frac{2}{H_0 R^2} \cdot \int_0^R H \cdot r \cdot dr = \frac{2}{R^2} \cdot \int_0^R h r' \cdot dr'. \quad (9.2)$$

Für die lineare Theorie folgt daraus

$$\mu_P = \frac{1}{\beta d} \cdot \mathfrak{Z}g(\beta d), \quad (9.3) \quad \mu_D = \frac{2}{\beta R} \cdot \frac{-i I_1(i \beta R)}{I_0(i \beta R)}. \quad (9.4)$$

Legt man der nichtlinearen Theorie den Ansatz II zugrunde, so ergibt sich mit den Formeln (8.6) und (8.7) bzw. (7.1) und (7.2):

$$\mu_P = \frac{1}{h_0 d'} \left\{ 1 + (h_0 - d') (d' - a'_4) + \frac{1}{2} (d'^2 - a'^2_4) \right\} \quad \left. \vphantom{\mu_P} \right\} \quad (9.5)$$

gültig für  $a'_4 \leq d'$ ,

$$\mu_D = \frac{2}{h_0 R'^2} \left\{ a'^2_2 + (h_0 - R') (R'^2 - a'^2_2) + \frac{1}{3} (R'^3 - a'^3_2) \right\} \quad \left. \vphantom{\mu_D} \right\} \quad (9.6)$$

gültig für  $a'_2 \leq R'$ .

Die Gl. (9.5) und (8.8) bilden eine Parameterdarstellung der scheinbaren Permeabilität der Platte in Abhängigkeit von Plattendicke und angelegter Feldstärke (Parameter ist  $a'_4$ ). Die Gl. (9.6) und (7.3) bedeuten

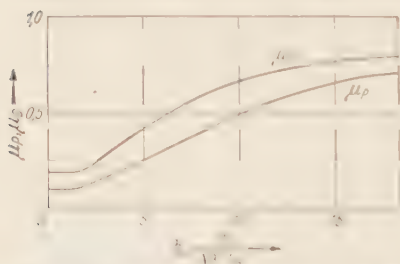


Fig. 10. Scheinbare Permeabilität von Platte und Draht.  $\beta d = 10$  bzw.  $\beta R = 10$ . Ansatz II.

das Entsprechende für den Draht (Fig. 10). In beiden Fällen stimmen die Ergebnisse für  $a'_4 = d'$  bzw.  $a'_2 = R'$ , dem Grenzfalle zur linearen Theorie, mit deren Formeln (9.3) bzw. (9.4) überein.

Da die Parameter  $a'_i$  sich nicht elementar eliminieren lassen, erfolgt die Diskussion für zwei Grenzfälle bei dicken Platten bzw. dicken Drähten:

1. Liegen die Verhältnisse so, daß man die Platte (oder den Draht) als Halbraum betrachten kann — Bedingung dafür ist (7.5) —, dann läßt sich die scheinbare Permeabilität aus der Eindringtiefe in den



Halbraum ablesen (5.13):

$$\mu_P = \frac{D}{d} = \frac{1}{2} \left( \frac{H_0}{\sqrt{\lambda} I_m} + \frac{\sqrt{\lambda} I_m}{H_0} \right) \cdot \frac{1}{\beta d}, \quad (9.7)$$

$$\mu_D = \frac{2D}{R} = \left( \frac{H_0}{\sqrt{\lambda} I_m} + \frac{\sqrt{\lambda} I_m}{H_0} \right) \cdot \frac{1}{\beta R}. \quad (9.8)$$

2. Das Magnetfeld sei so groß, daß fast der ganze Supraleiter mit der Maximalstromdichte  $I_m$  erfüllt ist. Dann sind  $a'_2, a'_4 \ll 1$  und  $h_0 > d', R'$ . Es ergibt sich näherungsweise

$$\mu_P = 1 - \frac{d}{2c} \cdot \frac{I_m}{H_0}, \quad (9.9) \quad \mu_D = 1 - \frac{R}{3c} \cdot \frac{I_m}{H_0}. \quad (9.10)$$

Diese Ergebnisse sind von der Wahl des Zusammenhanges zwischen  $\mathfrak{G}$  und  $\mathfrak{N}$  unabhängig, daher erhält H. KOPPE [12] die Formel (9.9) bei der Behandlung der „stromgesättigten Platte“ ohne Einführung einer speziellen Funktion  $\mathfrak{F}^I(\mathfrak{G})$ .

## § 10. Die Abhängigkeit der Grenzfeldstärke $H_g$ von der Dicke des Supraleiters. Die Silsbeesche Hypothese.

Die Supraleitung bricht zusammen, wenn die Energiedichte  $W^I$  am Rande des Leiters den Wert  $W_K$  erreicht ([11] und [12], S. 112), vgl. auch § 2. Mit  $W_K$  ist eindeutig ein kritischer Wert des Supraimpulses,  $G_K$ , verknüpft. Im extrem dicken Supraleiter gilt überall  $H = \sqrt{2W^I}$  (5.10), und beim Zusammenbruch herrscht am Rande die Feldstärke

$$H_K = \sqrt{2W_K}. \quad (10.1)$$

Dabei ist es gleichgültig, ob das magnetische Feld von außen angelegt oder durch einen Strom im Innern erzeugt wird (SILSBEESche Hypothese). Für Körper, auf die wegen ihrer kleinen Ausdehnungen die Theorie des Halbraumes nicht anwendbar ist, gilt Gl. (5.10) nicht mehr. Deshalb ist für diese die Grenzfeldstärke des Zusammenbruchs,  $H_g$ , im allgemeinen von  $H_K$  verschieden.

So gilt in der transverse Theorie ([12], S. 93 ff.) für den stromdurchflossenen Draht

$$H_{g21} = H_K \frac{I_0(i\beta R)}{I_0(i\beta R)}, \quad (10.2)$$

für den Draht im longitudinalen Magnetfeld

$$H_{g21} = H_K \frac{I_0(i\beta R)}{I_1(i\beta R)}, \quad (10.3)$$

für die stromdurchflossene Platte

$$H_{g31} = H_K \cdot \mathfrak{I}_g(\beta d) \quad (10.4)$$

und für die Platte im Magnetfeld

$$H_{g,1} = H_K \cdot \text{Ctg}(\beta d). \quad (10.5)$$

Setzt man in den Gleichungen des stromdurchflossenen Drahtes, (6.1) und (6.4),  $r' = R'$ ,  $g = g_K = w_K + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}(h_K^2 + 1)$  und  $h_0 = h_g$ , so hat man eine Parameterstellung der Funktion  $h_g(R', h_K)$  für den *Ansatz II*. Dasselbe gilt beim Draht im longitudinalen Magnetfeld für die Gl. (7.1) und (7.3), bei der stromdurchflossenen Platte für (8.2) und (8.3) und bei der Platte im Magnetfeld für (8.7) und (8.8).

Für den *Ansatz III* kann man zur Bestimmung von Punkten der Funktion  $h_g(R', h_K)$  des stromdurchflossenen Drahtes folgendes Ver-

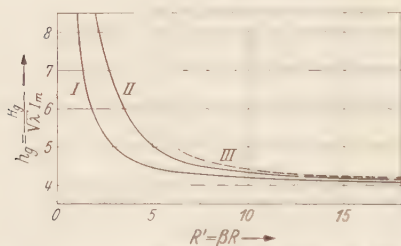


Fig. 11. Grenzfeldstärke  $h_g$  als Funktion von  $R'$  beim Draht im longitudinalen Magnetfeld.  $h_K = 4$ .

fahren anwenden: Man wählt  $h_K$ , bestimmt nach Gl. (4.12) mit (10.4)  $g_K = \frac{1}{2} h_K^2 + 4$  und stellt fest, bei welchem Radius  $r'$  eine der 5g-Kurven in Fig. 7 den Wert  $g_K$  erreicht. Wird  $r'$  als Drahtradius  $R'$  aufgefaßt, so ist der Wert der entsprechenden  $h$ -Kurve in Fig. 8 bei diesem Radius gleich  $h_g$ . Durch Interpolation zwischen den auf diese Weise gewonnenen 5 Punkten

findet man eine Kurve  $h_g(R')$  bei konstantem  $h_K$ . Entsprechend erhält man Punkte der Funktion  $h_g(R', h_K)$  für den Draht im longitudinalen Magnetfeld.

Fig. 11 zeigt als Beispiel die Grenzfeldstärke des Drahtes im longitudinalen Magnetfeld als Funktion des Radius bei konstantem  $h_K$  für die drei Ansätze.

Die beiden im folgenden behandelten Näherungen sind Sonderfälle der oben beschriebenen Parameterdarstellungen für den *Ansatz II*.

1. Besonders wichtig ist das Verhalten der magnetischen Grenzfeldstärke für große Drahtradien oder Plattendicken, d.h. die ersten Abweichungen vom Werte  $H_K$  bei Verkleinerung von  $R$  bzw. von  $d$ .

Zunächst wird der Draht im longitudinalen Magnetfeld betrachtet und eine Entwicklung der Funktion  $H_g(R', h_K)$  nach Potenzen von  $(R')^{-1}$  angestrebt. In der linearen Theorie ergibt sich aus (10.3) durch asymptotische Entwicklung der Bessel-Funktionen I näherungsweise

$$\frac{H_{g,1}}{H_K} = 1 + \frac{1}{2\beta R} + \dots \quad (10.6)$$

Zur Berechnung der Näherung in der nichtlinearen Theorie (*Ansatz II*) wird  $(d')^{-1}$  als Potenzreihe von  $(R')^{-1}$  aufgefaßt. Die Koeffizienten seien  $A_i$ . Sie werden durch Koeffizientenvergleich aus Gl. (7.1) unter

Berücksichtigung von (4.11) und (10.1) bestimmt:

$$A_0 = 0, \quad A_1 = 1, \quad A_2 = h_K - 1, \quad A_3 = \frac{7}{6} h_K^2 - 2h_K + 1 - \frac{1}{6h_K}.$$

Hiermit erhält man aus der asymptotischen Entwicklung von (7.3) für die Drahtfeldstärke des *Drahtes im longitudinalen Magnetfeld*, übertragen auf das LORENTZsche Maßsystem:

$$\frac{H_{g_{2II}}}{H_K} = 1 + \frac{1}{2\beta R} \left\{ \frac{\sqrt{\lambda} I_m}{H_K} + \frac{1}{3} \left( \frac{H_K}{\sqrt{\lambda} I_m} - \frac{\lambda I_m^2}{H_K^2} \right) \right\} + \dots \quad (10.7)$$

Verfährt man entsprechend für den *stromdurchflossenen Draht*, so ergibt sich für die lineare Theorie

$$\frac{H_{g_{1I}}}{H_K} = 1 - \frac{1}{2\beta R} - \dots \quad (10.8)$$

und für den nichtlinearen Ansatz II

$$\frac{H_{g_{1II}}}{H_K} = 1 - \frac{1}{2\beta R} \cdot \left\{ \frac{\sqrt{\lambda} I_m}{H_K} + \frac{2}{3} \left( \frac{H_K}{\sqrt{\lambda} I_m} - \frac{\lambda I_m^2}{H_K^2} \right) \right\} - \dots \quad (10.9)$$

Die Näherungen sind wieder nur brauchbar, d.h. das Abbrechen der Potenzreihen nach dem Gliede  $(\beta R)^{-1}$  ist nur erlaubt, solange

$$\beta R \gg 1 \quad \text{und} \quad \beta R \gg \frac{H_K}{\sqrt{\lambda} I_m} \quad (10.10)$$

gilt, vgl. (7.5). Für  $h_K < 1$  sind die Formeln der nichtlinearen Theorie durch die der linearen zu ersetzen, da die Lösungen des Ansatzes II nur für  $a'_1 \leq R'$  bzw.  $a'_2 \leq R'$  einen Sinn haben, vgl. (5.6). Die Funktionen  $H_g H_K$  sind beim Grenzfall  $h_K \rightarrow 1$  stetig; denn hier stimmen (10.6) und (10.7) bzw. (10.8) und (10.9) überein.

Für genügend große Radien gelten nach (10.10) die Näherungen auch für  $h_K \gg 1$ . Dann ergibt sich aus (10.7) und (10.9)

$$\frac{H_{g_{2II}}}{H_K} = 1 + \frac{c}{6R} \cdot \frac{H_K}{I_m}, \quad \frac{H_{g_{1II}}}{H_K} = 1 - \frac{c}{3R} \cdot \frac{H_K}{I_m}.$$

Diese Beziehungen sind unabhängig von der Supraleitungskonstanten  $\lambda$ .

*Für die Platte erhält man ein wesentlich anderes Ergebnis:*

Solange praktisch  $\mathfrak{T}g a'_3 = \mathfrak{T}g a'_4 = 1$  ist, was für

$$a'_3, a'_4 \geq 4 \quad \text{oder} \quad \beta d - \frac{H_K}{\sqrt{\lambda} I_m} \geq 5 \quad (10.11)$$

sehr gut gilt, sind die Magnetfeld- und Supraimpulsverteilungen bei der stromdurchflossenen Platte und bei der Platte im Magnetfeld im Gebiet  $a'_i \leq z' \leq d'$  identisch, vgl. § 8. Hier müssen daher auch die beiden Grenzwerte des Magnetfeldes ( $H_{g_{2II}}$  und  $H_{g_{1II}}$ ) gleich sein. Nun gilt aber für die erweiterte Theorie allgemein ([11] und [12], S. 108f.),

daß überall in der stromdurchflossenen Platte  $\frac{1}{2}H^2 \cdot W$ , in der Platte im Magnetfeld  $\frac{1}{2}H^2 \cdot W$  ist. Im ersten Fall muß daher  $H_g = H_K$ , im zweiten  $H_g > H_K$  sein. Daraus folgt bei Gültigkeit der Bedingung (10.11) praktische Übereinstimmung beider Grenzwerte der Platte mit  $H_K$ . Diesen grundsätzlichen Unterschied gegenüber dem Draht ersieht man aus Fig. 12.

2. Für sehr starke Magnetfelder — wenn  $h_g \gg R'$  bzw.  $d'$  ist — werden  $a'_2$  und  $a'_1 = 1$ . Unter dieser Bedingung erhält man für den *Draht im longitudinalen Magnetfeld* und für die *Platte im Magnetfeld*

$$\left. \begin{aligned} \frac{H_{g211}}{H_K} &= \frac{c \cdot H_K}{R \cdot I_m} + \frac{R \cdot I_m}{c \cdot H_K}, \\ \frac{H_{g411}}{H_K} &= \frac{1}{2} \left\{ \frac{c \cdot H_K}{d \cdot I_m} + \frac{d \cdot I_m}{c \cdot H_K} \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (10.12)$$

Die Formeln sind wieder unabhängig von der Supraleitungskonstanten  $\lambda$ .

Die Lösung des stromdurchflossenen Drahtes und die der stromdurchflossenen Platte, die mit dem Ansatz II gewonnen wurden, sind für  $a'_1 \ll 1$  bzw.  $a'_3 \ll 1$  nicht mehr anwendbar, vgl. (6.8). Für  $a'_1 = 1$  bzw.  $a'_3 \ll 1$  kommt man hier jedoch zu einer Aussage über  $H_{g1}$ , die unabhängig von der speziellen Wahl der Funktion

$\mathcal{G}(\mathfrak{N}')$  ist: Nach (6.7) kann  $G_K$  und damit auch  $H_K$  jeden Wert annehmen, während  $H_g$  den Betrag nicht überschreitet, der sich ergibt, wenn der ganze Leiter mit der Maximalstromdichte  $I_m$  erfüllt ist. So erhält man für  $a'_1 \ll 1$  bzw.  $a'_3 \ll 1$

$$\frac{H_{g1}}{H_K} = \frac{R}{2c} \cdot \frac{I_m}{H_K}, \quad \frac{H_{g3}}{H_K} = \frac{d}{c} \cdot \frac{I_m}{H_K}. \quad (10.13)$$

Fig. 12 zeigt  $\frac{H_g}{H_K}$  als Funktion von  $h_K = \frac{H_K}{\sqrt{\lambda} I_m} \left( = \text{const} \cdot \left( \frac{T}{T_S} \right)^4 \right)$  für  $\beta R = 10$  bzw.  $\beta d = 10$ .

#### Diskussion.

1. Nach der Theorie von HEISENBERG sinkt  $I_m$  für  $T < \frac{1}{2} T_S$ , und bei hinreichend tiefen Temperaturen wird [7]

$$h_K = \frac{H_K}{\sqrt{\lambda} I_m} \sim \left( \frac{T_S}{T} \right)^4. \quad (10.14)$$

Dagegen ändert sich die Größe  $\beta$  bei tiefen Temperaturen nur sehr wenig [16]. Fig. 12 entspricht daher dem Verlauf von  $H_g/H_K$  bei

<sup>1</sup> Da SHOENBERG bei seinen Messungen Kügelchen mit einem mittleren Radius von  $0,5 \cdot 10^{-5}$  cm verwendet, sind die vom Magnetfeld erzeugten Ringströme sehr klein. Daher bleiben die Schlüsse auf die Größe  $\beta$ , die die lineare Theorie voraussetzen, auch bei Annahme einer Nichtlinearität richtig.



Verringerung der Temperatur, wenn man die Gültigkeit der Theorie von HEISENBERG voraussetzt. Bei der Messung von Übergangskurven fanden D. K. C. MACDONALD und K. MENDELSSOHN [14] mit sinkender Temperatur ein starkes Steigen der Grenzfeldstärke von Drähten im longitudinalen Magnetfeld. Da im Sinne der linearen Theorie dicke Drähte ( $R = 5$  bis  $8 \cdot 10^{-3}$  cm) verwendet wurden, ist eine Erklärung dieses Effektes, den Fig. 12 zu deuten vermag, mittels der linearen Theorie nicht möglich.

2. Nach Gl. (10.14) kann  $h_K$  bei hinreichend tiefen Temperaturen sehr große Werte annehmen. Dann ist nach den Ergebnissen dieses Paragraphen auch bei recht dicken Drähten ( $R \gg \beta^{-1}$ ) mit Abweichungen von der SILSBEESchen Hypothese zu rechnen. Eine Zusammenstellung von K. STEINER und P. GRASSMANN ([17], S. 22) von Messungen an dicken Drähten zeigt in Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieses Paragraphen, daß  $H_g$  für den stromdurchflossenen Draht stets kleiner, für den Draht im Magnetfeld stets größer als  $H_K$  ist. (Um die Meßwerte vergleichen zu können, muß man die in der genannten Zusammenstellung auftretenden geringen Temperaturunterschiede durch Interpolation berücksichtigen.)

#### *Schlußbemerkung.*

Die nichtlineare Theorie ist in der Lage, die experimentell gefundenen Abweichungen von der SILSBEESchen Hypothese durch die Annahme großer Werte von  $h_K = \frac{H_K}{\lambda I_m}$  zu deuten. Für große  $h_K$  ergeben sich aber außerdem starke Abweichungen der Strom- und Magnetfeldverteilung, der Eindringtiefe und der scheinbaren Permeabilität von den Ergebnissen der linearen Theorie. Es ist also nicht möglich, die Ungültigkeit der SILSBEESchen Hypothese durch Einführung einer Nichtlinearität in die Theorie zu erklären, ohne gleichzeitig diese weiteren Effekte zu fordern.

### **B. Zur Tensortheorie der Supraleitung. Das Verhalten eines anisotropen Zylinders.**

Wie überall, wo eine Verknüpfung zweier Vektoren durch einen Tensor erforderlich ist, so gestaltet sich auch in der Tensortheorie der Supraleitung (1.2) die Lösung spezieller Probleme recht schwierig. Nur in solchen Fällen, in denen der Strom überall parallel zu einer Hauptachse des Tensors (2) fließt, gleichen Strom- und Magnetfeldverteilungen denen der skalaren Theorie ([10] und [12]). Die einzigen bisher bekannten Lösungen, die im Gegensatz dazu wesentlich von der Tensoreigenschaft der Supraleitungskonstanten bestimmt werden und vom Ergebnis der skalaren Theorie abweichen, gab M. VON LAUE ([10] und [12], S. 27 ff.)

für den Halbraum und die Platte bei beliebiger Richtung der Hauptachsen des Tensors ( $\hat{\lambda}$ ).

Im Abschnitt B dieser Arbeit wird nun das Verhalten eines unendlich langen Drahtes behandelt, für den Fall, daß die Drahtachse nicht mit einer Hauptachse des Tensors ( $\hat{\lambda}$ ) zusammenfällt. § 11 dient der mathematischen Vorbereitung der in den §§ 12 und 13 behandelten Probleme. Die Lösung der Differentialgleichung (1.5) ist in allen Fällen nur näherungsweise möglich.

## § 11. Vorbereitung.

a) Zur Lösung der Differentialgleichung (1.5)<sup>1</sup> ist die Transformation der Beziehung (1.2) auf Zylinderkoordinaten notwendig: Die Richtungen  $\xi, \eta, \zeta$  seien die Hauptachsen des Tensors ( $\hat{\lambda}$ ), die dazu gehörigen Hauptwerte:  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ . Die  $z$ -Achse des Zylinders möge mit zwei der Hauptachsen von ( $\hat{\lambda}$ ) — etwa  $\xi$  und  $\zeta$  — in einer Ebene liegen<sup>2</sup>. Diese Forderung ist bei einem zweiachsigen Tensor immer erfüllt. Er hat nur eine ausgezeichnete Richtung, und in der Ebene, die durch diese und die Zylinderachse bestimmt wird, liegt eine weitere Hauptachse. Aber auch bei dreiachsigen ( $\hat{\lambda}$ ) ist diese Spezialisierung nicht von prinzipieller Bedeutung. Sie vereinfacht die Rechnung und erhöht deren Übersichtlichkeit. Die Behandlung des allgemeinen Falles ist mit derselben Methode möglich.

Das System  $\xi, \eta, \zeta$  möge durch Drehung um den Winkel  $\vartheta$  um die  $\eta$ -Achse in das ebenfalls kartesische System  $x, y, z$  übergehen. Dieses sei dem betrachteten Draht und dessen natürlichen Zylinderkoordinaten  $r, \vartheta, z$  derartig angepaßt, daß die Ebene  $y = 0$  mit der Ebene  $\vartheta = 0$  identisch ist. Das ist möglich, da nach der oben gemachten Voraussetzung die  $\eta$ -Achse senkrecht auf der Drahtachse  $z$  steht. Die Anwendung der bekannten Tensortransformationsformeln<sup>3</sup> ergibt dann:

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{G}_r &= (\lambda_4 \cdot \cos^2 \vartheta + \lambda_2 \cdot \sin^2 \vartheta) \mathfrak{F}_r^I + \mu_2 \cdot \cos \vartheta \cdot \sin \vartheta \cdot \mathfrak{F}_\vartheta^I + \mu_1 \cdot \cos \vartheta \cdot \mathfrak{F}_z^I, \\ \mathfrak{G}_\vartheta &= \mu_2 \cdot \cos \vartheta \cdot \sin \vartheta \cdot \mathfrak{F}_r^I + (\lambda_4 \cdot \sin^2 \vartheta + \lambda_2 \cdot \cos^2 \vartheta) \mathfrak{F}_\vartheta^I - \mu_1 \cdot \sin \vartheta \cdot \mathfrak{F}_z^I, \\ \mathfrak{G}_z &= \mu_1 \cdot \cos \vartheta \cdot \mathfrak{F}_r^I - \mu_1 \cdot \sin \vartheta \cdot \mathfrak{F}_\vartheta^I + \lambda_5 \cdot \mathfrak{F}_z^I \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

<sup>1</sup> Auch die Elimination von  $\mathfrak{F}^I$  aus (1.6) und (1.7) ist möglich:  $\text{rot}[(\hat{\lambda}) \text{rot } \mathfrak{G}] = -\frac{1}{c^2} \mathfrak{G}$ . A. R. FRASER und D. SHOENBERG [3] weisen auf die formale Übereinstimmung dieser Gleichung mit der Differentialgleichung eines Normalleiters im magnetischen Wechselfeld,  $\text{rot}[(\hat{q}) \text{rot } \mathfrak{F}] = -i \omega \mathfrak{F}$ , hin,  $[(\hat{q}) = \text{Tensor des spezifischen Widerstandes}]$ . Beim Draht fehlen jedoch in der Literatur auch für dieses Problem explizite Lösungen.

<sup>2</sup> Dies trifft zu, wenn die Zylinderachse in einer Symmetrieebene des Kristalls liegt.

<sup>3</sup> Vgl. etwa E. MADELUNG „Die mathematischen Hilfsmittel des Physikers“.

mit

$$\left. \begin{aligned} \lambda_4 &= \lambda_1 \cdot \cos^2 \varphi + \lambda_3 \cdot \sin^2 \varphi \\ \lambda_5 &= \lambda_1 \cdot \sin^2 \varphi + \lambda_3 \cdot \cos^2 \varphi \\ \lambda_6 &= \frac{1}{2} (\lambda_2 + \lambda_4) \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \mu_1 &= (\lambda_3 - \lambda_1) \cos \varphi \cdot \sin \varphi \\ \mu_2 &= \lambda_2 - \lambda_4. \end{aligned} \quad (11.2)$$

Wegen ihrer Periodizität in  $\vartheta$  lassen sich die Komponenten von  $\mathfrak{V}^i$  in FOURIER-Reihen entwickeln:

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{V}_r^i &= a_0(r) + \sum_{n=1}^{\infty} \{a_n(r) \cos(n\vartheta) + \bar{a}_n(r) \sin(n\vartheta)\} \\ \mathfrak{V}_\vartheta^i &= \bar{b}_0(r) + \sum_{n=1}^{\infty} \{b_n(r) \sin(n\vartheta) + \bar{b}_n(r) \cos(n\vartheta)\} \\ \mathfrak{V}_z^i &= c_0(r) + \sum_{n=1}^{\infty} \{c_n(r) \cos(n\vartheta) + \bar{c}_n(r) \sin(n\vartheta)\}. \end{aligned} \right\} \quad (11.3)$$

(Eine Abhängigkeit von  $z$  tritt beim unendlich langen Draht nicht auf.) Die Gl. (1.3) sagt aus, daß  $\text{div } \mathfrak{V}^i = 0$  ist. Daraus ergeben sich zwei Systeme von gewöhnlichen Differentialgleichungen für die FOURIER-Koeffizienten der Komponenten von  $\mathfrak{V}^i$ :

$$\frac{d}{dr}(r \cdot a_n) + n \cdot b_n = 0, \quad (11.4) \quad \frac{d}{dr}(r \cdot \bar{a}_n) - n \cdot \bar{b}_n = 0. \quad (11.4)$$

Aus (11.4) folgt, da  $\bar{a}_{0,r=0}$  endlich bleiben muß,  $a_0 = 0$ . Auch die Komponenten von  $\mathfrak{G}$  werden in FOURIER-Reihen entwickelt (Koeffizienten in der gleichen Reihenfolge wie bei  $\mathfrak{V}^i$ :  $d_0, d_n, \bar{d}_n, \bar{e}_0, e_n, \bar{e}_n, f_0, f_n, \bar{f}_n$ ). Setzt man nun in Gl. (11.1) die FOURIER-Reihen von  $\mathfrak{G}$  und  $\mathfrak{V}^i$  ein, so ergibt sich nach Unrechnung der Produkte der Winkelfunktionen in einfache Winkelfunktionen:

$$\left. \begin{aligned} d_0 &= \frac{\mu_1}{2} c_1 - \frac{\mu_2}{4} (a_2 - b_2) \\ d_1 &= \lambda_6 \cdot a_1 + \frac{\mu_1}{2} (2c_0 + c_2) - \frac{\mu_2}{4} (a_1 + a_3 - b_1 - b_3) \\ d_2 &= \lambda_6 \cdot a_2 + \frac{\mu_1}{2} (c_1 + c_3) - \frac{\mu_2}{4} (a_4 - b_4) \\ e_1 &= \lambda_6 \cdot b_1 + \frac{\mu_1}{2} (-2c_0 - c_2) - \frac{\mu_2}{4} (a_1 - a_3 - b_1 + b_3) \\ e_2 &= \lambda_6 \cdot b_2 + \frac{\mu_1}{2} (-c_1 + c_3) + \frac{\mu_2}{4} (-a_4 + b_4) \\ f_0 &= \lambda_5 \cdot c_0 + \frac{\mu_1}{2} (a_1 - b_1) \\ f_1 &= \lambda_5 \cdot c_1 + \frac{\mu_1}{2} (a_2 - b_2) \end{aligned} \right\} \quad (11.5)$$

$$\left. \begin{aligned} \bar{d}_n &= \lambda_6 \cdot a_n + \frac{\mu_1}{2} (c_{n-1} + c_{n+1}) - \frac{\mu_2}{4} (a_{n-2} + a_{n+2} + b_{n-2} - b_{n+2}) \quad n > 2 \\ \bar{e}_n &= \lambda_6 \cdot b_n - \frac{\mu_1}{2} (c_{n-1} - c_{n+1}) + \frac{\mu_2}{4} (a_{n-2} - a_{n+2} + b_{n-2} + b_{n+2}) \quad n > 2 \\ \bar{f}_n &= \lambda_5 \cdot c_n + \frac{\mu_1}{2} (a_{n-1} - a_{n+1} - b_{n-1} + b_{n+1}) \quad n > 1, \end{aligned} \right\} (11.6)$$

$$\left. \begin{aligned} \bar{d}_1 &= \lambda_6 \cdot \bar{a}_1 + \frac{\mu_1}{2} \cdot \bar{c}_2 - \frac{\mu_2}{4} (-\bar{a}_1 + \bar{a}_3 - \bar{b}_1 + \bar{b}_3) \\ \bar{d}_2 &= \lambda_6 \cdot \bar{a}_2 + \frac{\mu_1}{2} (\bar{c}_1 + \bar{c}_3) - \frac{\mu_2}{4} (\bar{a}_4 - 2\bar{b}_0 + \bar{b}_4) \\ \bar{e}_0 &= \lambda_6 \cdot \bar{b}_0 - \frac{\mu_1}{2} \bar{c}_1 + \frac{\mu_2}{4} (\bar{a}_2 + b_2) \\ \bar{e}_1 &= \lambda_6 \cdot \bar{b}_1 - \frac{\mu_1}{2} \bar{c}_2 + \frac{\mu_2}{4} (\bar{a}_1 + \bar{a}_3 + \bar{b}_1 + \bar{b}_3) \\ \bar{e}_2 &= \lambda_6 \cdot \bar{b}_2 + \frac{\mu_1}{2} (\bar{c}_1 - \bar{c}_3) + \frac{\mu_2}{4} (\bar{a}_4 + 2\bar{b}_0 + \bar{b}_4) \\ \bar{f}_1 &= \lambda_5 \cdot \bar{c}_1 + \frac{\mu_1}{2} (\bar{a}_2 - 2\bar{b}_0 + \bar{b}_2), \end{aligned} \right\} (11.5)$$

$$\left. \begin{aligned} \bar{d}_n &= \lambda_6 \cdot \bar{a}_n + \frac{\mu_1}{2} (\bar{c}_{n-1} + \bar{c}_{n+1}) - \frac{\mu_2}{4} (\bar{a}_{n-2} + \bar{a}_{n+2} - \bar{b}_{n-2} + \bar{b}_{n+2}) \quad n > 2 \\ \bar{e}_n &= \lambda_6 \cdot \bar{b}_n + \frac{\mu_1}{2} (\bar{c}_{n-1} - \bar{c}_{n+1}) - \frac{\mu_2}{4} (\bar{a}_{n-2} - \bar{a}_{n+2} - \bar{b}_{n-2} - \bar{b}_{n+2}) \quad n > 2 \\ \bar{f}_n &= \lambda_5 \cdot \bar{c}_n + \frac{\mu_1}{2} (\bar{a}_{n-1} + \bar{a}_{n+1} - \bar{b}_{n-1} + \bar{b}_{n+1}) \quad n > 1. \end{aligned} \right\} (11.7)$$

Für die FOURIER-Koeffizienten von  $\bar{N}$  und  $\bar{w}$  erhält man nun aus (11.5) gewöhnliche Differentialgleichungen:

$$n \cdot \frac{d}{dr} (r \cdot c_n) + n \cdot d_n + \frac{r^2}{c^2} \cdot a_n = 0, \quad (11.7)_r$$

$$\frac{d}{dr} \left\{ \frac{1}{r} \cdot \frac{d}{dr} (r \cdot c_n) \right\} + n \cdot \frac{d}{dr} \left( \frac{1}{r} \cdot d_n \right) - \frac{1}{c^2} \cdot b_n = 0, \quad (11.7)_\theta$$

$$\frac{d^2}{dr^2} f_n + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} f_n - \frac{n^2}{r^2} f_n - \frac{c_n}{c^2} = 0. \quad (11.7)_z$$

Für  $n=0$  sind (11.7)<sub>r</sub> und (11.7)<sub>θ</sub> identisch erfüllt. Dividiert man für  $n \neq 0$  die GL (11.7)<sub>r</sub> durch  $r \cdot n$  und differenziert dann nach  $r$ , so ergibt sich bei Berücksichtigung von (11.4) die GL (11.7)<sub>θ</sub>, was zu erwarten ist, da GL (1.5) die Bedingung  $\operatorname{div} \bar{N} = 0$  enthält. Es genügt demnach, wenn die drei GL (11.4), (11.7)<sub>r</sub> und (11.7)<sub>z</sub> von den Größen  $\bar{a}_n$ ,  $\bar{b}_n$  und  $\bar{c}_n$  bzw. von den aus ihnen zusammengesetzten  $\bar{d}_n$ ,  $\bar{e}_n$  und  $\bar{f}_n$  erfüllt werden. Entsprechend erhält man aus (1.5) für die überstrichenen Koeffizienten neben (11.4) die beiden Gleichungen

$$n \cdot \frac{d}{dr} (r \cdot \bar{e}_n) - n^2 \cdot \bar{d}_n - \frac{r^2}{c^2} \cdot \bar{a}_n = 0, \quad (\overline{11.7})_r$$

$$\frac{d^2}{dr^2} \bar{f}_n + \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \bar{f}_n - \frac{n^2}{r^2} \cdot \bar{f}_n - \frac{\bar{c}_n}{c^2} = 0. \quad (\overline{11.7})_z$$



Im Gegensatz zu den Gleichungen der nicht überstrichenen Koeffizienten bleibt hier jedoch für  $n=0$  zusätzlich die Gleichung

$$\left. \frac{d}{dr} \left\{ \frac{1}{r} \frac{d}{dr} (r \cdot \bar{\epsilon}_0) \right\} \right|_{r=R} = 0 \quad (11.7)_{\theta,0}$$

zu erfüllen.

b)  $\mathfrak{S}_r^I$  muß an der Drahtoberfläche verschwinden:

$$a_n(R) = \bar{a}_n(R) = 0. \quad (11.8)$$

Für den Fall, daß keine Abhängigkeit von  $z$  auftritt, ist nach der MAXWELLSchen Theorie im Außenraum  $\mathfrak{H}_z = \text{const.}$  Damit  $\mathfrak{H}_z$  stetig ist, muß  $[\mathfrak{H}_z]_{\text{innen}}$  am Zylinderrande unabhängig von  $\vartheta$  sein. Ein Vergleich mit (1.5), zeigt, daß dies der Fall ist, sobald  $\mathfrak{S}_r^I = 0$  ist. Die Stetigkeitsbedingung für  $\mathfrak{H}_z$  am Rande ist also durch die Randbedingung (11.8) bereits erfüllt.

Im Außenraum ist  $\text{div } \tilde{\mathfrak{H}} = 0$  und  $\text{rot } \tilde{\mathfrak{H}} = 0$ .  $\tilde{\mathfrak{H}}$  läßt sich daher als negativer Gradient eines Potentials  $\varphi$  darstellen, für das die LAPLACESche Differentialgleichung  $\Delta \varphi = 0$  gilt. Da es sich wegen der Unabhängigkeit aller Größen von  $z$  um ein ebenes Problem handelt, ist  $\varphi$  Real- oder Imaginärteil einer analytischen Funktion. Für die im folgenden behandelten Probleme ist der Ansatz ausreichend:

$$\left. \begin{aligned} \varphi = & \gamma_0 \cdot \vartheta + \bar{\gamma}_0 \cdot \ln r + \delta \cdot r \cdot \sin \vartheta + \bar{\delta} \cdot r \cdot \cos \vartheta + \\ & + \sum_{n=1}^{\infty} r^{-n} \{ \gamma_n \cdot \sin(n\vartheta) + \bar{\gamma}_n \cdot \cos(n\vartheta) \}. \end{aligned} \right\} \quad (11.9)$$

Aus der Stetigkeitsbedingung von  $\mathfrak{H}_r$  und  $\mathfrak{H}_\vartheta$  am Zylinderrande ergibt sich durch Vergleich von (11.9) mit (1.4):

$$\left[ \frac{d}{dr} f_1 \right]_{r=R} + \frac{1}{R} f_1(R) + \frac{2\delta}{c} = 0, \quad (11.10)_1$$

$$\left[ \frac{d}{dr} f_n \right]_{r=R} + \frac{n}{R} f_n(R) = 0 \quad \text{für } n > 1, \quad (11.10)$$

$$\left[ \frac{d}{dr} \bar{f}_1 \right]_{r=R} + \frac{1}{R} \bar{f}_1(R) - \frac{2\bar{\delta}}{c} = 0, \quad (\overline{11.10})_1$$

$$\left[ \frac{d}{dr} \bar{f}_n \right]_{r=R} + \frac{n}{R} \bar{f}_n(R) = 0 \quad \text{für } n > 1. \quad (\overline{11.10})$$

Aus der Bedingung

$$\int_0^{2\pi} R \cdot \mathfrak{H}_\vartheta(R, \vartheta) \cdot d\vartheta = \int \mathfrak{S}_z^I \cdot df = J$$

ergibt sich mit (1.4)

$$\left[ \frac{d}{dr} f_0 \right]_{r=R} = \frac{J}{2\pi c^2 \cdot R}. \quad (11.10)_0$$

c) Für  $\beta_A \neq \beta_B$  hat die inhomogene BESSEL-Differentialgleichung

$$\frac{d^2 y}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dy}{dr} - \left\{ \frac{\gamma^2}{r^2} + \beta_A^2 \right\} y = \gamma \cdot I_n(i\beta_B r) \quad (11.11)$$

die partikuläre Lösung

$$y_P = \frac{\gamma}{\beta_B^2 - \beta_A^2} \cdot I_n(i\beta_B r).$$

Ihre allgemeine Lösung ist demnach:

$$y = A \cdot I_n(i\beta_A r) + \frac{\gamma}{\beta_B^2 - \beta_A^2} \cdot I_n(i\beta_B r). \quad (11.12)$$

Eine partikuläre Lösung für  $\beta_A = \beta_B$  erhält man als Grenzwert des Falles  $\beta_A \neq \beta_B$  am einfachsten durch die Differentiation  $\lim_{\beta_B \rightarrow \beta_A} I_n(i\beta_B r)$ .

Als allgemeine Lösung ergibt sich so:

$$y = A \cdot I_n(i\beta_A r) + \frac{i\gamma r}{2\beta_A} \cdot I_{n-1}(i\beta_A r). \quad (11.13)$$

## § 12. Der stromdurchflossene Draht.

Der betrachtete Draht sei von einem Strom der Stärke  $J$  durchflossen. Da durch keine äußere Bedingung die dem Leiter gegebene Symmetrie gestört wird, ist die Stromverteilung symmetrisch zur  $x$ - $z$ -Ebene, woraus mit (11.3) folgt, daß alle  $a_n$ ,  $b_n$  und  $c_n$  verschwinden.

1. Fall.  $\mu_1 = 0$ . Es ist entweder  $\sin \varphi = 0$  oder  $\cos \varphi = 0$  oder  $\lambda_1 = \lambda_3$ . In allen drei Fällen ist die  $z$ -Achse des Zylinders Hauptachse des Tensors (2). Die Lösung ist identisch mit der der skalaren Theorie ([12], S. 31):

$$\mathfrak{S}_z^I = c_0 = \frac{\beta_3 \cdot J}{2\pi R} \cdot \frac{I_0(i\beta_3 r)}{i I_1(i\beta_3 R)} \quad \left[ \beta_j^2 = \frac{1}{\lambda_j \epsilon^2} \quad (j = 1, \dots, 6) \right]. \quad (12.1)$$

2. Fall.  $\mu_1 \neq 0$ . Hier ist im Gegensatz zum ersten Fall eine Lösung mit einem nur von  $r$  abhängigen Strom in  $z$  Richtung, also allein mit  $c_0 \neq 0$ , nicht mehr möglich, da  $c_0$  auch in  $\epsilon_1$  und  $\mathfrak{A}_1$  auftritt. Die Differentialgleichungen (11.7)<sub>1,1</sub> und (11.7)<sub>1,0</sub> würden dann auf einen Widerspruch führen. — Auch der Versuch anzunehmen, daß  $\mathfrak{S}^I$  nur eine  $z$ -Komponente hat, die jedoch von  $\theta$  abhängen kann, also  $\epsilon_0 = 0$ ,  $a_n = b_n = 0$ , muß scheitern. Aus den Differentialgleichungen (11.4), (11.7)<sub>1</sub> und (11.7)<sub>2</sub> würde dann nämlich  $\mu_1$  ganz herausfallen, und die Lösung kann, da sie bei  $\mu_1 = 0$  stetig sein muß, nur dieselbe wie im Falle  $\mu_1 = 0$  sein. Dies ist jedoch nach dem Vorigen ausgeschlossen.

Demnach muß es  $a_n$  und  $b_n$  geben, die von Null verschieden sind, d.h.  $\mathfrak{S}^I$  hat auch  $r$  und  $\theta$  Komponenten. Eine exakte Lösung des Problems läßt sich nicht angeben. Daher soll eine Näherungslösung gesucht werden: Die Richtungsabhängigkeit der Supraleitungskonstanten

ist, soweit bisher bekannt, in keinem Falle größer als 10 bis 20% [16]. Diese schwache Anisotropie der Supraleitfähigkeit erlaubt die Näherungsbedingung

$$\mu_1, \mu_2 \ll \lambda_5, \lambda_6. \quad (12.2)$$

Die Lösungen der Differentialgleichungen (11.4), (11.7)<sub>r</sub> und (11.7)<sub>z</sub> lassen sich nach den in diesen auftretenden Parametern  $\mu_1$  und  $\mu_2$  entwickeln. Die ersten Glieder dieser Reihen ergeben dann die gesuchte Näherung. Die Größen  $a_n$ ,  $b_n$  und  $c_n$  sind also von der Form

$$F(\mu_1, \mu_2) = A_0 + A_1 \cdot \mu_1 + A_2 \cdot \mu_2.$$

Für  $\mu_1 = \mu_2 = 0$  müssen alle  $a_n$ ,  $b_n$  und  $c_n$  außer  $c_0$  verschwinden, da die Lösung in das Ergebnis (12.1) übergehen muß. Daraus folgt, außer für  $c_0$ ,  $A_0 = 0$ . — Aus der Betrachtung des Falles  $\mu_1 = 0$ ,  $\mu_2 \neq 0$  folgt, daß alle  $A_2$  verschwinden. Man erhält die erste Näherung also auch, wenn man in den Differentialgleichungen  $\mu_2 = 0$  setzt. — Die Koeffizienten der FOURIER-Reihen von  $\mathfrak{N}$ ,  $a_n$ ,  $b_n$  und  $c_n$ , sind durch die Differentialgleichungen (11.4), (11.7)<sub>r</sub> und (11.7)<sub>z</sub> und die Formeln (11.5) und (11.6) miteinander verknüpft. Man sieht jedoch, daß sie zwei voneinander unabhängige Gruppen bilden. Da für  $\mu_1 = 0$  nur  $c_0 = 0$  als Lösung übrig bleibt, kann die Gruppe, die  $c_0$  nicht enthält, auch für  $\mu_1 \neq 0$  nicht auftreten.

Die vorhergehenden Betrachtungen legen den Ansatz nahe, für die erste Näherung

$$c_0, a_1, b_1 \neq 0, \quad \text{alle anderen} \quad a_n, b_n, c_n = 0 \quad (12.3)$$

anzunehmen. Dieser Ansatz muß die Differentialgleichungen (11.4), (11.7)<sub>r</sub>, (11.7)<sub>z</sub> und die Randbedingungen (11.8) und (11.10) für alle in  $\mu_1$  linearen Summanden erfüllen. Dann ist die Näherungslösung eindeutig bestimmt; denn nach dem Eindeutigkeitssatz der Theorie der Supraleitung [20] ist die exakte Lösung eindeutig, also sind es auch die Koeffizienten ihrer Potenzreihenentwicklung nach  $\mu_1$ . — Unter Voraussetzung von (12.2) und (12.3) bleiben als Koeffizienten der FOURIER-Entwicklung von  $\mathfrak{G}$

$$d_1 = \lambda_6 \cdot a_1 + \mu_1 \cdot c_0, \quad e_1 = \lambda_6 \cdot b_1 - \mu_1 \cdot c_0, \quad f_0 = \lambda_5 \cdot c_0 \quad (12.4)$$

übrig, vgl. (11.5) und (11.6). In  $\mu_1$  quadratische und höhere Glieder werden weggelassen. Die Gl. (11.7)<sub>z,0</sub> liefert dann wieder das Ergebnis (12.1). Die Funktionen  $d_1$  und  $e_1$  werden nun nach (12.4) durch  $a_1$ ,  $b_1$  und  $c_0$  ausgedrückt, für  $c_0$  wird das Ergebnis (12.1) verwendet und  $b_1$  mittels (11.4)<sub>1</sub> durch  $a_1$  ausgedrückt. So wird (11.7)<sub>r,1</sub> zu einer gewöhnlichen Differentialgleichung für  $a_1$ :

$$\frac{d^2 a_1}{d\mathbf{r}^2} + \frac{3}{\mathbf{r}} \cdot \frac{da_1}{d\mathbf{r}} - \beta_6^2 \cdot a_1 = -\frac{\mu_1}{\lambda_6} \cdot \frac{J \beta_6^2}{2\pi R \cdot \mathbf{r}} \cdot \frac{I_1(i\beta_5 \mathbf{r})}{I_1(i\beta_5 R)}. \quad (12.5)$$

Durch Einführung der Variablen  $y = a_1 \cdot \beta_5 \cdot r$  geht sie in eine Gleichung vom Typ (11.11) mit  $n = 1$  über, aus deren Lösung man ersieht, daß sich die gesuchte Näherung explizit angeben und durch BESSEL-Funktionen darstellen läßt. Hier wird nur das Ergebnis für  $\lambda_5 = \lambda_6$  aufgeführt: Aus (11.12) zusammen mit der Randbedingung (11.8) erhält man

$$a_1 = \frac{J}{2\pi R r} \cdot \frac{\mu_1}{\lambda_6 - \lambda_5} \cdot \left\{ -\frac{I_1(i\beta_5 r)}{I_1(i\beta_5 R)} + \frac{I_1(i\beta_6 r)}{I_1(i\beta_6 R)} \right\}. \quad (12.6)$$

Damit sind alle Differentialgleichungen und Randbedingungen erfüllt, wodurch der Ansatz (12.3) gerechtfertigt ist. Es bleibt noch  $b_1$  auszurechnen. Mit der Divergenzgleichung (11.4<sub>1</sub>) und den Additionstheoremen der BESSEL-Funktionen ergibt sich aus (12.6)

$$b_1 = \frac{J\beta_5}{2\pi R} \cdot \frac{\mu_1}{\lambda_6 - \lambda_5} \cdot \left\{ -\frac{I_0(i\beta_5 r)}{I_1(i\beta_5 R)} - \frac{I_1(i\beta_5 r)}{r I_1(i\beta_5 R)} - \left[ \frac{I_0(i\beta_6 r)}{-i I_1(i\beta_6 R)} - \frac{I_1(i\beta_6 r)}{r I_1(i\beta_6 R)} \right] \cdot \frac{\beta_6}{\beta_5} \right\}. \quad (12.7)$$

Durch die Berechnung von  $a_1$ ,  $b_1$  und  $c_0$  sind alle Vektoren bestimmt. Im Innern des Zylinders ist:

$$\mathfrak{Y}_r = a_1(r) \cdot \cos \vartheta, \quad \mathfrak{Y}_\vartheta = b_1(r) \cdot \sin \vartheta, \quad \mathfrak{Y}_z = c_0(r);$$

$$\mathfrak{G}_r = \{\lambda_6 \cdot a_1(r) + \mu_1 \cdot c_0(r)\} \cdot \cos \vartheta, \quad \mathfrak{G}_\vartheta = \{\lambda_6 \cdot b_1(r) - \mu_1 \cdot c_0(r)\} \cdot \sin \vartheta,$$

$$\mathfrak{G}_z = \lambda_5 \cdot c_0(r);$$

$$\mathfrak{H}_r = 0, \quad \mathfrak{H}_\vartheta = \frac{J}{2\pi c R} \cdot \frac{I_1(i\beta_5 r)}{I_1(i\beta_5 R)}, \quad \mathfrak{H}_z = \frac{r}{c} \cdot a_1(r) \cdot \sin \vartheta.$$

Im Außenraum:

$$\mathfrak{H}_r = \mathfrak{H}_z = 0, \quad \mathfrak{H}_\vartheta = \frac{J}{2\pi c r}$$

#### Discussion:

In der hier berechneten Näherung hat die Richtung der Hauptachsen des Tensors  $(\lambda)$  keinen Einfluß auf Gestalt und Stärke des äußeren Magnetfeldes. Im Innern des Zylinders treten dagegen bei schiefer Lage des Hauptachsensystems relativ zur Zylinderachse Ströme in der  $r$ - $\vartheta$ -Ebene auf, die eine  $\vartheta$ -Komponente des Magnetfeldes hervorrufen. Fig. 13 zeigt die Stromlinien in der  $r$ - $\vartheta$ -Ebene, die sich dem Hauptstrom in  $z$ -Richtung überlagern, so daß sich zwei stark gestreckte Spiralen ergeben.

a)  $\beta_i R \ll 1$ . Durch Entwicklung der BESSEL-Funktionen nach Potenzen von  $\beta_i r$  ergibt sich folgendes: Wie in der skalaren Theorie, so erfüllt auch hier im wesentlichen die  $z$ -Komponente des Stromes den ganzen Drahtquerschnitt gleichmäßig. Die quadratisch kleine Abweichung der  $\vartheta$ -Komponente hiervon ist noch um den Faktor  $\frac{\lambda_6}{\mu_1}$  größer als der Betrag der Ringstromdichte in der  $r$ - $\vartheta$ -Ebene.



b)  $\beta_1 R \gg 1$ . Durch asymptotische Entwicklung der BESSEL-Funktionen [1] erhält man bei Berücksichtigung der Voraussetzung (12.2) näherungsweise:

$$\mathfrak{I}_z^l = \frac{J \beta_5}{2\pi R} \cdot e^{-\beta_5(R-r)}, \quad \mathfrak{I}_r^l = \frac{\mu_1}{2\lambda_6} \cdot \left(\frac{R}{r} - 1\right) \cdot \mathfrak{I}_z^l \cdot \cos \vartheta,$$

$$\mathfrak{I}_\vartheta^l = \frac{\mu_1}{2\lambda_6} \cdot \{1 - (R-r)\beta_5\} \mathfrak{I}_z^l \cdot \sin \vartheta,$$

$$\mathfrak{G}_\vartheta = -\frac{\mu_1}{2} \{1 + (R-r)\beta_5\} \cdot \mathfrak{I}_z^l \cdot \sin \vartheta.$$

Im Punkte  $P$  ( $r = R$ ,  $\vartheta = \pi/2$ ) erreicht  $\mathfrak{I}_z^l$  den größten Wert. Hier ergibt sich für den Winkel zwischen Suprastromvektor und Supraimpulsvektor näherungsweise

$$\text{tg } \angle (\mathfrak{I}^l, \mathfrak{G}) \approx \text{tg } \angle (\mathfrak{I}^l, z) - \text{tg } \angle (\mathfrak{G}, z)$$

$$\frac{\mathfrak{I}_\vartheta^l}{\mathfrak{I}_z^l} = \frac{\mathfrak{G}_\vartheta}{\mathfrak{G}_z} = \frac{\mu_1}{\lambda_6}.$$

Die Stärke jedes der beiden Ringströme in der  $r$ - $\vartheta$ -Ebene beträgt je Längeneinheit ( $r_0 = R - \beta_5^{-1}$ , s. Fig. 13):

$$J_{\text{Ring}} = \int_0^{2\pi} \mathfrak{I}_r^l(r_0) \cdot r_0 \cdot d\vartheta = J \cdot \frac{\mu_1}{4\pi e R \cdot \lambda_6} \dagger.$$

Aus der geringen Abweichung der in  $\mu_1$  linearen Näherung vom Ergebnis der skalaren Theorie ersieht man die gute Konvergenz der Näherungsmethode. Die Näherungen höherer Ordnung sind daher praktisch ohne Bedeutung.

### § 13. Der Draht im Magnetfeld.

Mit derselben Methode wie das Problem des stromdurchflossenen Drahtes wird nun der Draht im Magnetfeld behandelt. Die auftretenden Differentialgleichungen sind alle vom Typ (11.11).

a) *Magnetfeld transversal, senkrecht zur Symmetrieebene* ( $\mathfrak{H}_y = H_0$ ).

Entsprechend dem schiefsymmetrischen Charakter des Magnetfeldes ist der Strom wieder symmetrisch zur  $x$ - $z$ -Ebene. Für  $\mu_1 = 0$  lautet die Lösung ([12], S. 42):

$$\mathfrak{I}_z^l = \frac{2H_0}{\sqrt{\lambda_5}} \cdot \frac{i I_1(i \beta_5 r)}{I_0(i \beta_5 R)} \cdot \cos \vartheta. \quad (13.1)$$

† *Beispiel:* Es sei  $R = 2 \cdot 10^{-4}$  cm;  $\beta_5 \cdot R = 10$ ;  $\lambda_2 = 0,9 \cdot \lambda_1$ ;  $\lambda_3 = 0,8 \cdot \lambda_1$ ;  $\varphi = 45^\circ$ . Dann ergibt sich:  $\lambda_4 = \lambda_5 = \lambda_6 = 0,9 \cdot \lambda_1$ ;  $\mu_1 = 0,1 \cdot \lambda_1$ ;  $\mu_2 = 0$ ;  $J_{\text{Ring}} = 160 \cdot J$  je cm; im Punkte  $P$  wird  $\angle (\mathfrak{I}^l, \mathfrak{G}) = 6,5^\circ$ .

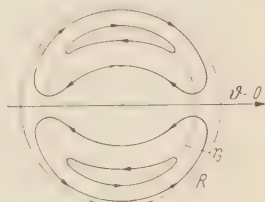


Fig. 13. Die Ringströme in der  $r$ - $\vartheta$ -Ebene beim stromdurchflossenen Draht nach der Tensortheorie.

Für  $\mu_1 \neq 0$  genügt (13.1) nicht mehr dem Differentialgleichungssystem. Es wird daher, wie in § 12, eine Näherung für  $\mu_1, \mu_2, \lambda_5, \lambda_6$  berechnet, s. (12.2). Es zeigt sich, daß man mit dem Ansatz auskommt:

$$c_1, a_2, b_2 \neq 0, \text{ alle anderen } a_n, b_n, c_n = 0. \quad (13.2)$$

Unter der Voraussetzung  $\lambda_5 \neq \lambda_6$  erhält man  $c_1 = c_1$  aus Gl. (13.1),

$$a_2 = \frac{2H_0}{\lambda_5 - \lambda_6} \cdot \frac{\mu_1}{\lambda_5} \cdot \frac{1}{\mu_5 \cdot r} \left( - \frac{I_2(\lambda_5 r)}{I_0(\lambda_5 R)} - \frac{I_2(\lambda_6 r)}{I_0(\lambda_6 R)} \cdot \frac{I_2(\lambda_5 R)}{I_2(\lambda_6 R)} \right), \quad (13.2)$$

$$b_2 = -\frac{1}{2} \frac{d}{dr} (r \cdot a_2). \quad (13.3)$$

$b_2$  läßt sich mit den bekannten Differentiationsformeln, vgl. etwa [19], durch eine Summe von BESSEL-Funktionen ausdrücken.

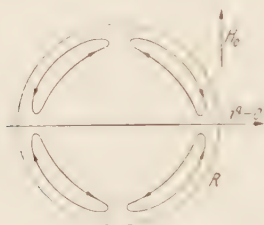


Fig. 14.



Fig. 15.

Fig. 14 u. 15. Die Ringströme in der  $r$ - $\theta$ -Ebene bei einem Draht im transversalen Magnetfeld nach der Tensortheorie.

Als Komponenten der Stromdichte ergeben sich somit:

$$\mathfrak{J}_r^I = a_2(r) \cdot \cos(2\vartheta), \quad \mathfrak{J}_\theta^I = b_2(r) \cdot \sin(2\vartheta), \quad \mathfrak{J}_z^I = c_1(r) \cdot \cos\vartheta.$$

Fig. 14 zeigt die Stromlinien in der  $r$ - $\theta$ -Ebene. Sie überlagern sich der Hauptströmung in  $z$ -Richtung. Hier wie bei den anderen Beispielen ergeben sich für  $\lambda_5 \neq \lambda_6$  andere analytische Ausdrücke für  $a_2(r)$  und  $b_2(r)$ , die man durch Grenzübergang an den Ergebnissen des Falles  $\lambda_5 = \lambda_6$  oder direkt aus (11.13) erhält. Die Form der in Fig. 14 dargestellten Stromlinien wird dadurch jedoch nicht geändert. — Im äußeren Magnetfeld tritt bei  $\mu_1 \neq 0$  gegenüber dem Fall  $\mu_1 = 0$  keine Änderung ein; denn  $\mathfrak{H}_z$  bleibt identisch Null und  $\mathfrak{H}_r$  und  $\mathfrak{H}_\theta$  hängen nur von  $\mathfrak{G}_z$  ab, das dasselbe wie im Falle  $\mu_1 = 0$  geblieben ist. Ein Einfluß der Richtung der Hauptachsen des Tensors ( $\hat{\lambda}$ ) und seiner Hauptwerte auf das äußere Magnetfeld ergibt sich auch hier erst in zweiter Näherung.

b) Magnetfeld transversal, parallel zur Symmetrieebene ( $\mathfrak{H}_1 = H_0$ ).

Hier wird die Stromverteilung im Gegensatz zu den bisher behandelten Fällen unsymmetrisch, da das Magnetfeld symmetrisch zur

Symmetrieebene des Kristalls liegt. Die Lösung für  $\mu_1 = 0$  lautet ([12], S. 42):

$$\mathfrak{H}_z^i = \bar{c}_1 \cdot \sin \vartheta = \frac{2H_0}{\sqrt{\lambda_5}} \cdot \frac{i I_1(i \beta_5 r)}{I_0(i \beta_5 R)} \cdot \sin \vartheta. \quad (13.4)$$

Für  $\mu_1 \neq 0$  ergibt sich:

$$\begin{aligned} \bar{c}_1 &= \bar{c}_1 \text{ aus (13.4),} & \bar{a}_2 &= a_2 \text{ aus (13.2),} & \bar{b}_2 &= -b_2 \text{ aus (13.3),} \\ \bar{b}_0 &= \frac{H_0}{\sqrt{\lambda_5}} \cdot \frac{\mu_1}{\lambda_6 - \lambda_5} \left\{ \frac{i I_1(i \beta_5 r)}{I_0(i \beta_5 R)} - \frac{\beta_6}{\beta_5} \frac{i I_1(i \beta_6 r)}{I_0(i \beta_6 R)} \right\}. \end{aligned}$$

Alle anderen  $a_n$ ,  $b_n$  und  $c_n$  verschwinden für die erste Näherung.  $\mathfrak{H}^i$  ist damit bestimmt:

$$\mathfrak{H}_r^i = \bar{a}_2(r) \cdot \sin(2\vartheta), \quad \mathfrak{H}_\vartheta^i = \bar{b}_0(r) + \bar{b}_2(r) \cdot \cos(2\vartheta), \quad \mathfrak{H}_z^i = \bar{c}_1(r) \cdot \sin \vartheta.$$

Fig. 15 zeigt die Stromlinien in der  $r$ - $\vartheta$ -Ebene. Beim äußeren Magnetfeld tritt wiederum keine Änderung gegenüber dem Falle  $\mu_1 = 0$  ein.

Die Superposition der Lösungen der Abschnitte a) und b) dieses Paragraphen ergibt die Lösung für ein beliebiges transversales Magnetfeld.

### c) Der Draht im longitudinalen Magnetfeld ( $\mathfrak{H}_z = H_0$ ).

Der Draht wird einem homogenen Magnetfeld in  $z$ -Richtung ausgesetzt. Für  $\mu_1 = \mu_2 = 0$  ergibt sich dann als Lösung ([12], S. 40):

$$\mathfrak{H}_\vartheta^i = \bar{b}_0 = \frac{H_0}{\sqrt{\lambda_6}} \cdot \frac{i I_1(i \beta_6 r)}{I_0(i \beta_6 R)}. \quad (13.5)$$

Für  $\mu_1, \mu_2$  einzeln oder beide  $\neq 0$  führt der Ansatz, daß  $\bar{b}_0$ ,  $\bar{c}_1$ ,  $\bar{a}_2$ ,  $\bar{b}_2$  auftreten und alle anderen  $\bar{a}_n$ ,  $\bar{b}_n$ ,  $\bar{c}_n = 0$  sind, zum Ziel. Es ergibt sich unter Voraussetzung der Näherungsbedingung (12.2) für  $\bar{b}_0$  derselbe Wert wie im Falle  $\mu_1 = \mu_2 = 0$  (13.5). Für  $\bar{a}_2$  und  $\bar{b}_2$  erhält man ähnliche Ausdrücke wie unter § 13 b. Sie werden hier nicht aufgeführt. Wichtig wegen ihres Einflusses auf das äußere Magnetfeld ist die Größe  $\bar{c}_1$ , für die sich

$$\bar{c}_1 = \frac{H_0}{\sqrt{\lambda_6}} \cdot \frac{\mu_1}{\lambda_6 - \lambda_5} \cdot \left\{ \frac{\beta_5}{\beta_6} \frac{i I_1(i \beta_5 r)}{I_0(i \beta_5 R)} - \frac{i I_1(i \beta_6 r)}{I_0(i \beta_6 R)} \right\} \quad (13.6)$$

ergibt. Nach Gl. (11.5), die unter der hier behandelten Voraussetzung (12.2) die Form  $\bar{f}_1 = \lambda_6 \cdot \bar{c}_1 - \mu_1 \bar{b}_0$  annimmt, wird nun  $\bar{f}_1(R)$  bestimmt:

$$\bar{f}_1(R) = H_0 \sqrt{\lambda_6} \cdot \left\{ \frac{\beta_6}{\beta_5} \frac{i I_1(i \beta_5 R)}{I_0(i \beta_5 R)} - \frac{i I_1(i \beta_6 R)}{I_0(i \beta_6 R)} \right\}. \quad (13.7)$$

Im Außenraum ist das Magnetfeld (negativer) Gradient eines Potentials  $\varphi$ .  $\varphi = \gamma_1 \cdot r^{-1} \cdot \cos \vartheta$  erfüllt die Stetigkeitsbedingung beider Komponenten von  $\mathfrak{H}$ , wenn man  $\gamma_1 = -c \cdot R \cdot \bar{f}_1(R)$  wählt, vgl. (11.9) und (11.10)<sub>1</sub>. Für das Magnetfeld im Außenraum ergibt sich damit:

$$\mathfrak{H}_r = -c R \cdot \bar{f}_1(R) \cdot \frac{\cos \vartheta}{r^2}, \quad \mathfrak{H}_\vartheta = -c \cdot R \cdot \bar{f}_1(R) \cdot \frac{\sin \vartheta}{r^2}. \quad (13.8)$$

*Diskussion der Abhängigkeit der Effekte von den Hauptwerten  
( $\lambda_1, \lambda_2, \lambda$ ) des Tensors ( $\lambda$ ) und von seiner Lage  
relativ zur Zylinderachse (Winkel  $\vartheta$ ):*

1. Der Fall  $\mu_1=0, \mu_2 \neq 0$  ergibt  $\bar{b}_0, \bar{a}_2, \bar{b}_2 \neq 0, \bar{c}_1=0$ . In der  $r$ - $\vartheta$ -Ebene tritt eine ähnliche Strömung auf, wie im Falle des transversalen Magnetfeldes parallel zur Symmetrieebene, nur ist beim longitudinalen Magnetfeld der von  $\vartheta$  unabhängige Ringstrom  $I_0$ , der hier das gesamte äußere Magnetfeld abschirmen muß, viel stärker. Das äußere Magnetfeld bleibt ungestört.

2.  $\mu_1 \neq 0, \mu_2=0$ . Hier sind  $\bar{b}_0, \bar{c}_1 \neq 0$  und  $\bar{a}_2, \bar{b}_2=0$ . Ströme in der  $r$ - $\vartheta$ -Ebene treten nicht auf, aber  $\bar{c}_1$  zeigt eine Abhängigkeit von  $\vartheta$ .

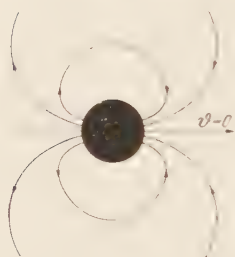


Fig. 16. Ein schwarz gezeichneter Draht mit kreisförmigem Querschnitt befindet sich in einem longitudinalen Magnetfeld. Die Feldlinien zeigen schematisch den Verlauf des äußeren Magnetfeldes in der  $r$ - $\vartheta$ -Ebene.

Dies bedingt eine Wirkung auf das äußere Magnetfeld: Dem angelegten Feld  $H_0$  in  $z$ -Richtung ist das Feld eines ebenen Dipols in der  $r$ - $\vartheta$ -Ebene überlagert (Fig. 16).

3. Die Bedingung  $\mu_1$  und  $\mu_2 \neq 0$  ergibt die Effekte der Fälle 1. und 2. zusammen.

*Diskussion des magnetischen Dipolfeldes  
( $\mu_1 \neq 0$ ).*

Nach (13.8) gilt nur den Betrag des magnetischen Dipolfeldes

$$H = c \cdot R \cdot \frac{f_1(R)}{r^2} \quad (13.9)$$

1.  $\beta_i R \ll 1$ . Durch Entwicklung der Gl. (13.7) nach Potenzen von  $\beta_i R$  ergibt sich aus (13.9):

$$H = H_0 \cdot \frac{\mu_1}{16 \lambda_6} \cdot (\beta_5 R)^2 \cdot \frac{1}{r^2}$$

Aus dem Auftreten des Faktors  $\frac{\mu_1}{16 \lambda_6} \cdot (\beta_5 R)^2$  erkennt man, daß es sich um ein sehr schwaches Dipolfeld handelt, vgl. (12.2).

2.  $\beta_i R \gg 1$ . Die asymptotische Entwicklung der BESSEL-Funktionen  $J$  in Gl. (13.7) führt zusammen mit (12.2), der Voraussetzung der behandelten Näherung, auf das Ergebnis

$$H = H_0 \cdot \frac{\mu_1}{2 \lambda_6} \cdot \frac{\beta_5 R}{(\beta_5 r)^2}$$

Das Dipolfeld ist auch hier nur schwach, da selbst am Rande des Zylinders neben  $\frac{\mu_1}{2 \lambda_6}$  noch der Faktor  $(\beta_5 \cdot R)^{-1}$  auftritt.



### Zusammenfassung.

Die (lineare) *Tensortheorie* ergibt für den Halbraum und die Platte im homogenen Magnetfeld, daß sich im Innern des Supraleiters unter Umständen die Richtung des Feldes mit der Tiefe ändert ([10] und [12], S. 27 ff.). Dies wird dadurch hervorgerufen, daß der abschirmende Suprastrom eine andere Richtung hat als nach der skalaren Theorie. Die Eindringtiefe wird durch einen mittleren Wert der Hauptwerte des Tensors ( $\lambda$ ) bestimmt. Da vorausgesetzt werden kann, daß — jedenfalls bei den bisher untersuchten supraleitenden Materialien — die Anisotropie der Supraleitfähigkeit nur gering ist [16], ist die Eindringtiefe nur wenig richtungsabhängig. Sie ergibt keinen wesentlichen Unterschied gegenüber der skalaren Theorie. — Beim stromdurchflossenen Draht und beim Draht im homogenen Magnetfeld (Abschnitt B dieser Arbeit) treten Ringströme auf, wie sie die skalare Theorie nicht kennt. Das äußere Magnetfeld wird nur im Falle des Drahtes im longitudinalen Magnetfeld merklich von der Richtung der Hauptachsen des Tensors ( $\lambda$ ) im Draht beeinflusst: Sofern nicht eine dieser Hauptachsen mit der Drahtachse zusammenfällt, wirkt der Draht nach außen wie ein ebener magnetischer Dipol. Die Eindringtiefe ergibt sich auch beim Draht durch eine Mittelwertbildung aus den Hauptwerten des Tensors ( $\lambda$ ) [3]. — Die Grenzfeldstärke des Magnetfeldes wird durch die schwache Anisotropie der Supraleitfähigkeit nur wenig beeinflusst, da die Beträge der Stromdichte an der Oberfläche durch die Tensoreigenschaft von  $\lambda$  gegenüber der skalaren Theorie kaum geändert werden. Diese geringen Abweichungen sind wohl kaum nachprüfbar, weil das experimentelle Verhalten bei der Grenzfeldstärke ohnehin nicht einem scharf definierten Zusammenbruch entspricht.

Die Behandlung der *nichtlinearen Theorie* bei Annahme gleicher Richtung von  $\mathfrak{G}$  und  $\mathfrak{H}$  (Abschnitt A dieser Arbeit) führt bei Zugrundelegung der HEISENBERG'schen Theorie (Existenz einer Maximalstromdichte und Vorhandensein einer starken Nichtlinearität bei geeigneten Bedingungen) auf eine starke Abhängigkeit der Eindringtiefe vom Betrage des angelegten Magnetfeldes und von der Temperatur. Man erhält außerdem eine erhebliche Abweichung der Grenzfeldstärke  $H_g$  vom kritischen Wert  $H_K$  auch für dickere Supraleiter (Ungültigkeit der SILSBEESchen Hypothese für dicke Drähte).

Die beiden in den Abschnitten A und B behandelten Grenzfälle der erweiterten, allgemeinen Theorie ergeben demnach Abweichungen von den Ergebnissen der skalaren Theorie auf ganz verschiedenen, voneinander unabhängigen Gebieten. *Im allgemeinen* ist der Zusammenhang zwischen  $\mathfrak{G}$  und  $\mathfrak{H}$  sowohl richtungsabhängig als auch nichtlinear. Dieser Fall stellt also eine Kombination der beiden behandelten Grenzfälle dar. Seine Ergebnisse werden qualitativ betrachtet einfach eine

Superposition dieser beiden Grenzfälle sein, da eine gegenseitige Störung oder Kompensation der Effekte wegen deren Verschiedenartigkeit nicht möglich ist.

Diese Arbeit entstand unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. M. von LAUE im Max-Planck-Institut für Physik in Göttingen. Herrn Prof. von LAUE bin ich für seine Hilfe und wertvollen Ratschläge zu der Arbeit zu größtem Dank verpflichtet.

### Literatur.

- [1] ANDING, E.: 6-stellige Tafeln der BESSELSchen Funktionen imaginären Arguments. Leipzig: Wilhelm Engelmann 1911. — [2] BECKER, R., G. HELLER u. F. SAUTER: Z. Physik **85**, 772 (1933). — [3] FRASER, A. R., and D. SHOENBERG: Proc. Cambridge philos. Soc. **45**, 680. — [4] HEISENBERG, W.: Z. Naturforschg. **2a**, 185 (1947). — [5] HEISENBERG, W.: Z. Naturforschg. **4a**, 65 (1948). — [6] KOPPE, H.: Z. Naturforschg. **4a**, 79 (1949). — [7] KOPPE, H.: Ergebn. exakt. Naturw. (im Erscheinen). — [8] LAUE, M. v.: Ann. Phys. **42**, 65 (1942). — [9] LAUE, M. v.: Ann. Phys. **43**, 223 (1943). — [10] LAUE, M. v.: Ann. Phys. **3**, 31 (1948). — [11] LAUE, M. v.: Ann. Phys. **5**, 197 (1950). — [12] LAUE, M. v.: Theorie der Supraleitung, 2. Aufl. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1949. — [13] LONDON, F.: Une Conception nouvelle de la Supraconductivité. Paris 1937. — [14] MACDONALD, D. K. C., and K. MENDELSSOHN: Proc. roy. Soc., Lond. A **200**, 66 (1949). — [15] RUBBERT, F. K.: Astr. Nachr. **277**, 161 (1949). — [16] SHOENBERG, D.: Nature, Lond. **160**, 747 (1948). — [17] STEINER, K., u. P. GRASSMANN: Supraleitung. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1937. — [18] STÖRMER, C.: Arch. Sci. phys. nat. **1907**, 63. — [19] WATSON, G. N.: A Treatise on the Theory of Bessel Functions, 2. Aufl. Cambridge University Press 1944. — [20] BECK, F.: Z. Physik **1951**. — [21] GEISS, J.: Ann. Phys. **1951**.

Göttingen, Max-Planck-Institut für Physik, Dezember 1950.

## Verkohlung organischer Objekte durch Elektronen.

Von

HANS KÖNIG.

Mit 8 Figuren im Text.

(Eingegangen am 30. Januar 1951.)

Organische Objekte werden bei Anwendung hoher Vergrößerungen im Elektronenmikroskop zu Kohle abgebaut. Der Abbau von dünnen Nitrozellulosehäuten zu rußähnlich aufgebauten Folien wird im Elektronenbeugungsbild verfolgt.

Bei der Untersuchung organischer Substanzen im Elektronenmikroskop muß man damit rechnen, daß sie zu Kohle abgebaut werden<sup>1</sup>. Diese Verkohlung erfolgt durch ionisierende Wirkung der Elektronen; sie unterscheidet sich von einer thermischen Verkohlung dadurch, daß die äußere Form des Präparats im ubermikroskopischen Bild erhalten bleibt, während bei der Verkohlung durch Wärmezufuhr das Entweichen einer Reihe Kohlenstoff enthaltender Gase, wie  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  usw. zum allmählichen Abbau des Kohlenstoffgerüsts führt. Dieser Befund ist in der Ü bermikroskopie bekanntlich von großer Bedeutung, da es sonst nicht möglich wäre, Morphologie an biologischen Objekten zu treiben. Da dünne Kohleschichten in der Elektronenmikroskopie immer mehr an Bedeutung gewinnen<sup>2</sup>, soll sich diese Arbeit etwas eingehender mit dem Aufbau von Schichten befassen, die aus organischen Folien bei Elektronenbestrahlung entstehen, während eine zweite unmittelbar folgende Abhandlung der Untersuchung von Schichten gewidmet wird, die aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen durch Elektronen- oder Ionenbeschuß gebildet werden.

Der Unterschied zwischen den beiden Arten der Verkohlung soll zunächst an einem Beispiel bildmäßig nachgewiesen werden: Kügelchen aus Polystyrolatex werden aus wäßriger Suspension auf eine mit einer Haut aus Siliziummonoxyd<sup>3</sup> überspannte Objektträgerblende (70  $\mu$ ) präpariert. Im Elektronenmikroskop wird das Präparat einem Elektronenstrom ausgesetzt, dessen Arbeitsdichte ( $\text{Wsec/cm}^2$ ) Werten entspricht, wie sie v. BORRIES<sup>4</sup> ermittelt, um bei 30000facher Vergrößerung auf einer mittelempfindlichen photographischen Platte ein normal belichtetes Negativ herzustellen. Nach dieser „Elektronenbehandlung“

<sup>1</sup> KÖNIG, H.: Nachr. Göttinger Akad. Wiss., Math.-physik. Kl. **1946**, 24. — KÖNIG, H., u. A. WINKLER: Naturwiss. **35**, 136 (1948).

<sup>2</sup> KÖNIG, H.: Naturwiss. **35**, 261 (1948).

<sup>3</sup> KÖNIG, H.: Optik **3**, 419 (1948).

<sup>4</sup> BORRIES, B. v.: Z. Physik **119**, 498 (1942). — Optik **3**, 321, 389 (1948).

wurde das Präparat zusammen mit einem nicht mit Elektronen bestrahlten 1 Std im Vakuum auf  $400^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Beide Objekte wurden dann zur besseren räumlichen Beurteilung schräg mit Wolframoxyd<sup>1</sup> bedampft und im Elektronenmikroskop abgebildet. Während die vor der Ofenbehandlung mit Elektronen bestrahlten Latexkügelchen (Fig. 1) ihre Form völlig beibehalten haben und von einem nicht erhitzten Präparat nicht zu unterscheiden sind, wurde das vorher nicht mit Elektronen beschossene Polystyrol bei  $400^{\circ}\text{C}$  bis auf geringe Rückstände (Fig. 2) völlig abgebaut.

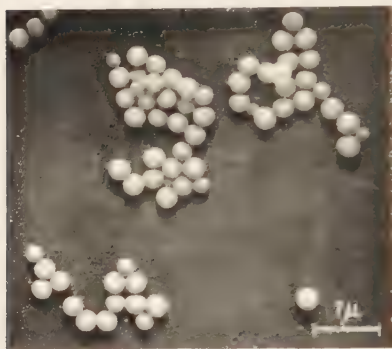


Fig. 1. Polystyrol-latex, vor der Abbildung intensiv mit Elektronen bestrahlt, 1 Std im Vakuum auf  $400^{\circ}\text{C}$  erhitzt, dann schräg bedampft mit Wolframoxyd. Vergr. 8500fach (photogr. Negativ).



Fig. 2. Polystyrol-latex, vor der Abbildung mit Elektronen bestrahlt, 1 Std im Vakuum auf  $400^{\circ}\text{C}$  erhitzt, dann schräg bedampft mit Wolframoxyd. Vergr. 8500fach (photogr. Neg.).

An einem weiteren Präparat aus Polystyrol-latex soll gezeigt werden, daß man bei geringer elektronenoptischer Vergrößerung und kurzer Bestrahlung die Verkohlung des Präparats verhindern kann. Im Gegensatz zum Präparat der Fig. 1 wurden die Latexkügelchen der Fig. 3a nur bei 7000facher Vergrößerung im Elektronenmikroskop abgebildet, also nur kurzfristig einem wesentlich geringeren Elektronenstrom als oben ausgesetzt. Nach dieser Abbildung wurde das Objekt wiederum im Vakuum 1 Std auf  $400^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Man würde nun ein der Fig. 2 analoges Bild erhalten haben, wenn nicht ein kurzes „Bestäuben“<sup>2</sup> mit in einer Glimmentladung erzeugten Zersetzungsprodukten von Benzoldampf, die zum Teil leicht deformierten Kugelhüllen (Fig. 3b) hinterlassen hätte. Daß die Hüllen räumlich ausgedehnt sind, ist aus dem mit Wolframoxyd schräg bedampften Präparat der Fig. 3c ersichtlich. Die zur Abbildung bei 7000facher Vergrößerung erforderliche Ladungsdichte reicht also bei kurzer Einwirkung nicht aus, um das Polystyrol

<sup>1</sup> HELWIG, G., u. E. MENKE: Naturwiss. **36**, 284 (1949).

<sup>2</sup> Einzelheiten werden in der folgenden Arbeit von H. KÖNIG u. G. HELWIG Z. Physik **129**, 491 (1951) beschrieben.



in Kohle umzuwandeln, deshalb erfolgt bei der anschließenden thermischen Behandlung eine völlige Zersetzung d.h. ein Leerdampfen der „Kohlehüllen“.

Quantitativ läßt sich die Verkohlung durch Elektronen in Abbildung und Beugung gut an der für übermikroskopische Untersuchungen am häufigsten benutzten Objektträgerhaut aus Nitrozellulose verfolgen: Fig. 4 zeigt das Beugungsbild einer dünnen Nitrozellulosehaut, die wie üblich nach dem Verfahren von TRENTROG<sup>1</sup> hergestellt wurde. Die Beugungsaufnahme wurde ohne Linsen mit ausgeblendetem Parallelstrahlbündel bei möglichst geringem Emissionsstrom gemacht, sie zeigt im wesentlichen drei breite verwaschene Ringe, denen  $d$ -Werte von 4,5, 2,0 und 1,4 Å zugeordnet werden können. Wird die Folie nun im Elektronenmikroskop allmählich steigender Elektronenintensität ausgesetzt, so verschwindet im Beugungsbild der innerste Ring nach wenigen Minuten mehr und mehr im Untergrund. Die  $d$ -Werte der beiden verbleibenden Ringe ergeben im Mittel aus mehreren Aufnahmen 2,10 und 1,15 Å. Gleichzeitig wird die diffuse Untergrundschwärzung um den Primärfleck wesentlich erhöht (Fig. 5). Da der innerste Interferenzring für die großen Abstände in der Nitrozellulose verantwortlich ist<sup>2</sup>, deutet sein Verschwinden auf einen Zerfall der Nitrozellulose hin. Dabei scheint die Fernordnung mehr und mehr aufgehoben zu werden, während die Nahordnung annähernd erhalten bleibt. Die große Intensitätszunahme bei kleinen Winkeln deutet uns an, daß die Interferenz in diesen veränderten Kollodiumfolien ähnlichen Bedingungen genügt, wie in einem Gas, wo die Anordnung der Atome innerhalb eines Moleküls wesentlich ist und der Einfluß der Moleküle aufeinander praktisch vernachlässigbar wird. Auf Grund eines solchen gasähnlichen Aufbaus

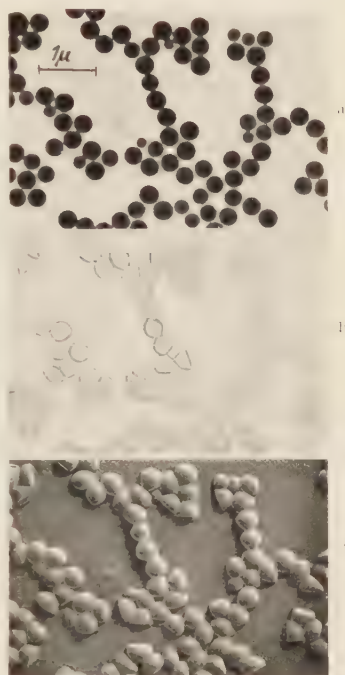


Fig. 3a—c. a Polystyrolatex bei geringem Elektronenstrom abgebildet (photogr. Positiv). b Das gleiche Präparat nach Einhüllen in eine Kohlehaut und einstündiger Erhitzung auf 400° C im Vakuum (photogr. Positiv). c Das gleiche Präparat nach Schrägbedampfung mit Wolframoxyd. Vergr. 7500fach (photogr. Negativ).

<sup>1</sup> TRENTROG, W.: Diss. Kiel 1923.

<sup>2</sup> KAKINOKI, J.: Proc. physico-math. Soc. Japan **21**, 66 (1939); **22**, 1010, 1017 (1940).

würden wir uns die durch Elektronen veränderte Kollodiumhaut aus einem Pulver von Kohlenstoffsechseringen aufgebaut denken. Ob diese Annahme berechtigt ist wollen wir prüfen, indem wir die Intensitätsverteilung des Beugungsbildes eines solchen Pulvers nach der Gasinterferenzmethode von DEBYE<sup>1</sup> und EHRENFEST<sup>2</sup> berechnen. Wir gehen dabei den gleichen Weg, den BOERSCH<sup>3</sup> für feine Kristallpulver vorgeschlagen hat und der kürzlich<sup>4</sup> mit Erfolg auf dünne Metallaufdampfschichten angewandt wurde. BOERSCH benutzt die gleiche Funktion, die auch WIERL<sup>5</sup> zur Vermessung von Molekülen verwendet. Die

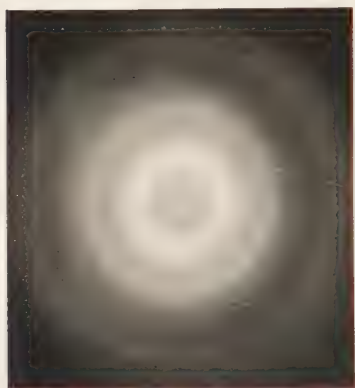


Fig. 4. Elektroneninterferenzbild einer dünnen Kollodiumhaut



Fig. 5. Elektroneninterferenzbild einer dünnen Kollodiumhaut

Intensitätsverteilung in Abhängigkeit vom Ablenkungswinkel  $\vartheta$  ist für ein Molekül mit  $n$  Atomen gegeben durch

$$I = \text{const} \sum_i \sum_j \Phi_i \Phi_j$$

Darin bedeuten  $I$  die Intensität,  $\Phi_i$  das Streuvermögen des Atoms  $i$ , das proportional der Kernladungszahl ist,

$$\Phi_i = 4\pi Z_i^2$$

mit  $l_{ij}$  als Abstand des Atoms  $i$  vom Atom  $j$ ,  $\lambda$  als Wellenlänge und  $\vartheta$  als Streuwinkel. Kürzen wir in Analogie zu den Kristallinterferenzen

$$\frac{\lambda}{2 \sin \vartheta} = d \text{ ab, so erhalten wir für}$$

<sup>1</sup> DEBYE, P.: Ann. Phys. **46**, 809 (1915)

<sup>2</sup> EHRENFEST, P.: Proc. Amsterdam **23**, 1132 (1915)

<sup>3</sup> BOERSCH, H.: Z. Physik **119**, 154 (1942)

<sup>4</sup> KÖNIG, H.: Optik **3**, 201 (1948)

<sup>5</sup> WIERL, R.: Ann. Phys. **8**, 521 (1931)

Da der Kohlenstoffsechsering nur *eine* Atomsorte enthält, können wir die  $\Phi$  mit in die Konstante nehmen<sup>1</sup> und erhalten für die Berechnung der Intensitätsverteilung die einfache Formel:

$$J = \text{const} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{\sin \frac{2\pi l_{ij}}{d}}{\frac{2\pi l_{ij}}{d}}.$$

Die Intensität  $J$  berechnen wir für verschiedene Werte von  $\frac{2 \sin \theta}{\lambda}$  für den ebenen Kohlenstoffsechsering, für den wir zunächst versuchsweise die Abstände im Graphitgitter ( $C-C = 1,42 \text{ \AA}$ ) zugrunde legen.

In unserer Summenformel ist der Atomabstand  $l_{ij} = 0$  sechsmal, der Abstand  $l_{ij} = 1,42 \text{ \AA}$  zwölfmal, der Abstand  $1,42 \cdot \sqrt{3}$  wiederum zwölfmal und der Abstand  $1,42 \cdot 2$  sechsmal einzusetzen:

$$J = \text{const} \left[ 6 + 12 \frac{\sin 1,42 \cdot \frac{2\pi}{d}}{1,42 \cdot \frac{2\pi}{d}} + 12 \frac{\sin 2,46 \cdot \frac{2\pi}{d}}{2,46 \cdot \frac{2\pi}{d}} + 6 \frac{\sin 2,84 \cdot \frac{2\pi}{d}}{2,84 \cdot \frac{2\pi}{d}} \right].$$

Trägt man  $J$  als Funktion von  $\frac{1}{d} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$  auf, so erhält man als Intensitätsverteilung die obere Kurve der Fig. 6. Nach Multiplikation mit dem Atomformfaktor ergibt sich aus ihr der untere Kurvenverlauf, der mit der experimentell ermittelten Lage der Maxima (Pfeile) gut übereinstimmt. Man darf daraus schließen, daß der Kohlenstoffsechsering, mit Abmessungen wie im Graphit, mehr oder weniger einzeln liegend, den wesentlichen Baustein einer durch Elektronen abgebauten Nitrozellulosehaut darstellt. Die Breite der Interferenzringe und die hohe Intensität bei kleinen Winkeln berechtigt zu der Annahme, daß im Gegensatz zum Ruß<sup>2</sup> nur ganz wenige Sechseringe miteinander verwachsen sind.

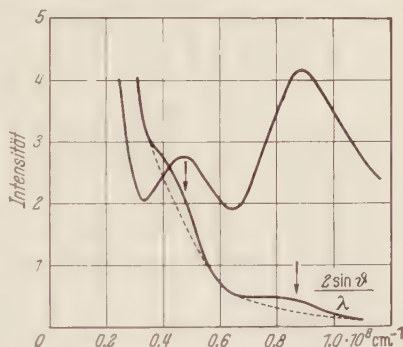


Fig. 6. Streuintensität eines Pulvers aus Kohlenstoffsechseringen als Funktion von  $\frac{2 \sin \theta}{\lambda}$  nach

DEBYE und EHRENFEST berechnet.

Erhitzt man eine solche Kohlehaut auf etwa  $1000^\circ \text{C}$  im Vakuumofen und nimmt erneut ein Beugungsbild auf (Fig. 7), so sind die Interferenzringe schärfer geworden und neue Ringe hinzugekommen. Dieses Beugungsbild läßt sich nicht ohne weiteres als Diagramm sehr

<sup>1</sup> Der Atomformfaktor bleibt zunächst unberücksichtigt.

<sup>2</sup> Vgl. z. B. ENDTER, F.: Z. anorg. allg. Chem. **263**, 191 (1950).

feinkristallinen Graphits deuten, wenn man eine orthorhombische Zelle mit den Identitätsperioden<sup>1</sup>  $a = 2,46 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,25 \text{ \AA}$  und  $c = 6,79 \text{ \AA}$  zugrunde legt. Man muß vielmehr bei diesen kleinen Kohlenstoffkriställchen eine Änderung der Gitterparameter gegenüber denjenigen grobkristallinen Graphits annehmen, wie sie an Ruß nachgewiesen wurde: Hofmann<sup>2</sup> und seine Schule konnten feststellen, daß mit abnehmender Größe der Graphitkristalle eine Vergrößerung des Schichtebenenabstands und eine geringe Kontraktion in Richtung der Schichtebene



Fig. 7. Elektroneninterferenzbild einer dünnen Kohlenstoffhaut nach intensiver Elektronenbestrahlung und

stattdes. Diese Änderung hat eine geringe Verschiebung der  $hk0$ -Interferenzen zu größeren Glanzwinkeln, der  $00l$ -Interferenzen zu etwas kleineren Winkeln zur Folge.

Eine Vergleichsaufnahme<sup>3</sup> mit Ruß zeigt, daß die Elektroneninterferenzen unserer feinkristallinen Graphithaut bis auf den innersten Ring, der in unserer Aufnahme fehlt, identisch sind mit den Interferenzen von Kampferuß, den wir auf mit Kollodium belegten Objektträgern aufgefangen haben. Gegenüber Graphit fällt beim weniger geordneten feinkristallinen Kohlenstoff (Ruß) ein Teil der Reflexe weg<sup>4</sup>. Es treten nur Interferenzen der Typen  $hk0$  und  $00l$  auf, also nur Reflexe, die von den einzelnen hexagonalen Ebenen in der  $a$ - $b$ -Ebene und

<sup>1</sup> HASSEL, O., u. H. MARK: Z. Physik **25**, 317 (1924)

<sup>2</sup> Hofmann, U., u. D. WILM: Z. phys. Chem. Abt. B **18**, 401 (1932). — WILM, D., u. U. Hofmann: Kolloid-Z. **70**, 21 (1935). — Z. Elektrochem. **42**, 504 (1936).

<sup>3</sup> KÖNIG, H.: Naturwiss. **33**, 343 (1946)

<sup>4</sup> Ausführliche Literatur siehe F. ENDTER [Z. anorg. allg. Chem. **263**, 191 (1950)] oder M. MIWA und Mitarbeiter [J. phys. Soc. Japan **5**, 81 (1950)]



von der gleichmäßigen Folge dieser Ebenen entlang der  $c$ -Achse herführen. Die Abnahme des Ordnungszustandes beim Übergang von Graphit zum Ruß wird aus folgenden beiden Bildern von ENDTER<sup>1</sup> (Fig. 8a u. b) ersichtlich: Im Falle des Graphits (Fig. 8a) sind die Sechseckebenen entlang der  $c$ -Achse so zueinander orientiert, daß über jeder Sechseckmitte einer Schicht ein C-Atom der folgenden Schicht liegt. Die Lage einer dritten Schicht ist mit der ersten wieder identisch. Beim Ruß sind die Sechseckebenen willkürlich gegeneinander verschoben oder wahllos um ihre Flächennormale verdreht (Fig. 8b),

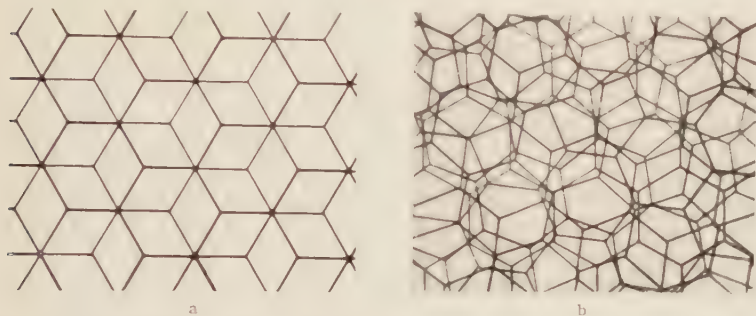


Fig. 8a u. b. Gitterprojektion in Richtung der  $c$ -Achse. a Graphit, b feinkristalliner Kohlenstoff (Ruß), nach F. ENDTER.

aber noch parallel gerichtet. Die periodische Folge der einzelnen Sechseckebenen führt hier beim Ruß immer noch zum Auftreten des inneren Rings mit einem  $d$ -Wert von  $3,55 \text{ \AA} = c/2$ , entsprechend der 002-Interferenz<sup>2</sup>. Bei unserer Kohlehaut fehlt dieser Ring oder er ist so verwaschen, daß man ihn nicht mehr als Interferenzring ansprechen kann. Es treten also nur Kreuzgitterinterferenzen der  $a$ - $b$ -Ebenen auf, eine geordnete Schichtfolge in Richtung der  $c$ -Achse ist nicht mehr vorhanden. Die Auswertung dieser Interferenzen ist in Tabelle 1 durchgeführt. Die gemessenen  $d$ -Werte ( $d_{\text{gem}}$ ) sind in guter Übereinstimmung mit den berechneten Netzebenenabständen ( $d_{\text{ber}}$ ) für eine orthohexagonale Basis mit  $a = 2,40 \text{ \AA}$ , wie sie bei einer Reihe von Rußen<sup>3</sup> vorliegt.

Die Temperaturbeständigkeit und ihre geringe Dichte zeichnen diese Kohlehaut für übermikroskopische und Elektronenbeugungsuntersuchungen gegenüber anderen Objektträgerhäuten aus. Will man für Versuche bei hohen Temperaturen Kollodiumfolien in Kohle umwandeln, so ist es nicht erforderlich, jeden einzelnen Objektträger im Übermikroskop mit Elektronen zu bestrahlen. Man kann vielmehr eine

<sup>1</sup> Vgl. z. B. ENDTER, F.: Z. anorg. allg. Chem. **263**, 191 (1950).

<sup>2</sup> Vgl. auch TRENDLENBURG, F.: Z. techn. Phys. **14**, 489 (1933).

<sup>3</sup> Vgl. z. B. HOFMANN, U., u. D. WILM: Z. Elektrochem. **42**, 504 (1936) und Z. phys. Chem. Abt. B **18**, 401 (1932).

Tabelle 1.

Ringdurchmesser in mm	Intensität geschätzt	$d_{\text{gem}}$ in Å	$d_{\text{ber}}$ in Å	$hkl$
24,5	sehr stark	2,08	2,08	$\left\{ \begin{array}{l} 110 \\ 200 \end{array} \right.$
42,2	stark	1,20	1,20	$\left\{ \begin{array}{l} 310 \\ 020 \end{array} \right.$
48,6	mittel	1,05	1,04	$\left\{ \begin{array}{l} 400 \\ 220 \end{array} \right.$
64,0	schwach	0,795	0,79	$\left\{ \begin{array}{l} 510 \\ 420 \\ 130 \end{array} \right.$

größere Zahl von Objektblenden, die mit einer Kollodiumhaut überzogen sind, in einer Vakuumglocke mit langsameren Elektronen beschießen. Wir haben beispielsweise mit 7000 eV-Elektronen und etwa  $5 \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$  bei einer Bestrahlungszeit von 10 min gute Erhebungen gemacht.

Als Elektronenquelle diente dabei eine glühende Wolframwendel mit 0,3 mm Drahtdicke. Statt Elektronen kann man auch Ionen geeigneter Energie zur Umwandlung von Nitrozellulose in Kohle benutzen.

Bemerkenswert ist übrigens, daß man eine Nitrozellulosehaut auf thermischem Wege nicht in eine Kohlehaut umwandeln kann, da sie dann bekanntlich schon unterhalb 200° C verpufft. Daß die Temperatur beim Abbau organischer Stoffe durch Elektronenbeschuß keine wesentliche Rolle spielt, wurde durch folgenden Versuch erhärtet: Eine dünne Kollodiumhaut wird in der oben beschriebenen Anordnung nicht freitragend, sondern in engem Wärmekontakt auf einem wassergekühlten Aluminiumblech mit Elektronen bestrahlt. Nach Ablösen mit Sublimat kann im Beugungsbild und durch Erhitzen im Vakuum die stattgefundene Verkohlung nachgewiesen werden.

Für viele Zwecke ist es viel bequemer bei der Herstellung dünner Kohleschichten nicht von festen organischen Folien, wie etwa Kollodium, auszugehen, sondern die Schichten durch Kondensation der Abbau- produkte organischer Dämpfe zu erzeugen. Über solche Untersuchungen soll in der folgenden Arbeit berichtet werden.

Göttingen, III. Physikalisches Institut der Universität. Januar 1951.

## Über dünne aus Kohlenwasserstoffen durch Elektronen- oder Ionenbeschuß gebildete Schichten\*.

Von

H. KÖNIG und G. HELWIG.

Mit 10 Figuren im Text.

(Eingegangen am 30. Januar 1951.)

Kohlenwasserstoffdämpfe bilden bei Elektronen- oder Ionenbeschuß auf festen Unterlagen dünne Schichten aus Polymerisationsprodukten. Ihr Entstehungsmechanismus und ihr störender Einfluß bei physikalischen Untersuchungen wird diskutiert. Die einfache Herstellungsmethode solcher Schichten durch Glimmentladung in Benzoldampf erlaubt ihre Eigenschaften genauer zu studieren. Die Schichten bieten sowohl als Polymerisate sowie nach thermischer Umwandlung in Kohlefilme mannigfache Anwendungsmöglichkeiten, besonders für Elektronenbeugungs- und übermikroskopische Untersuchungen.

Wirken Ionen, Elektronen oder ultraviolette Licht auf gasförmige Kohlenwasserstoffe ein, so bilden sich an den Wänden des Versuchsgefäßes dünne Schichten aus fester Substanz. Ihre Wachstumsgeschwindigkeit hängt neben anderen Parametern von der Bestrahlungszeit und der Konzentration der Kohlenwasserstoffdämpfe ab, sie entstehen daher auch in sehr verdünnter Atmosphäre, wenn man lange genug bestrahlt. Da bei Vakuumarbeiten fast immer Fettdämpfe und andere Verunreinigungen auftreten, stört die Bildung dieser Filme bei sehr vielen physikalischen Untersuchungen. In einigen Fällen ist man sich über ihre Entstehungsbedingungen und ihre Natur im klaren: So weist z.B. RAETHER<sup>1</sup> durch Elektronenbeugung nach, daß die im Kanalstrahl entstehenden Verunreinigungen aus Kohlenstoff aufgebaut sind. Andere Verfasser<sup>2</sup> zeigen die Bildung eines Kohlenstofffilms im K-Spektrum gasgefüllter Röntgenröhren.

In älteren physikalischen Untersuchungen ist die Entstehung dieser Filme und ihr störender Einfluß auf das Versuchsergebnis nicht immer erkannt oder berücksichtigt worden: So deutet das in einer Reihe von Arbeiten<sup>3</sup> diskutierte „Pseudo-Hochvakuum“ auf die Bildung von

\* Vorgetragen auf der Tagung der Deutschen Gesellschaft für Elektronenmikroskopie, in Bad Soden am 15. 4. 50.

<sup>1</sup> RAETHER, H.: Phys. Z. **34**, 492 (1933).

<sup>2</sup> DAUVILLIER, A.: J. Phys. Radium **8**, 1 (1927). — WEBSTER, D. L., W. W. HANSEN u. F. B. DUVECK: Rev. Sci. Instr. **3**, 736 (1932).

<sup>3</sup> JANITZKY, A.: Z. Physik **31**, 277 (1925). — GÜNTHER-SCHULZE, A.: Z. Physik **31**, 606 (1925). — HEERMANT, E., u. R. THALLER: Z. Physik **39**, 130 (1926).

Kohlehäuten hin. Das Dunkelwerden von Leuchtschirmen im Elektronenmikroskop und in Elektronenbeugungsapparaturen ist häufig nicht auf eine Veränderung der betreffenden Leuchtsubstanz, sondern auf die Ablagerung von Kohle zurückzuführen. Wenn die Photoelektronenemission einer Platinoberfläche durch Elektronenbeschuß stark herabgesetzt<sup>1</sup> wird und nach Glühen des Bleches wieder ihren früheren Wert erreicht, so könnte auch hier der Elektronenaustritt durch eine Kohleschicht behindert gewesen sein. Die Zahl solcher Beispiele ließe sich beliebig vermehren; es sei in diesem Zusammenhang auf eine Arbeit von STEWART<sup>2</sup> hingewiesen, die sich zusammenfassend mit isolierenden Schichten befaßt, die unter Elektronen- und Ionenbeschuß entstehen.

Nicht immer braucht die Bildung von Kohle bei der Einwirkung von Elektronen oder Ionen auf Materie zu stören: So beschreibt CARR<sup>3</sup> eine Reihe von Beispielen, wo langsame Elektronen beim Auftreffen auf verschiedene Unterlagen entwickelbare Spuren hinterlassen, die vermutlich auf Kohlekeime zurückzuführen sind. GOCHE<sup>4</sup> und Mitarbeiter haben eine Registriermethode für Elektronen ausgearbeitet, die auf Kohlebildung beruht. In einer ausführlichen Arbeit<sup>5</sup> über die Rolle der Kohle bei elektronenmikroskopischen Arbeiten wurde gezeigt, wie sich übermikroskopische Präparate durch Anlagerung von Kohle während der elektronischen Abbildung verändern können. Gleichzeitig wird angedeutet wie sich diese Kohlebildung für Oberflächenabdrücke kleinster Präparate und für temperaturbeständige Objektträgerfolien praktisch verwerten läßt. Im folgenden wollen wir uns mit der Herstellung, den Eigenschaften und der Verwendung dünner Kohlehäutchen näher befassen, die, im Gegensatz zu den in der vorigen Arbeit<sup>6</sup> beschriebenen, nicht aus *fester* organischer Substanz, sondern aus *gasförmigen* Kohlenwasserstoffen durch Ionisierung gebildet werden.

Über die Entstehung dieser Schichten kann man sich etwa folgendes Bild machen: Die im Entladungsraum „schwebenden“ Kohlenwasserstoffmoleküle (z.B. Benzol) werden beim Zusammentreffen mit Ionen oder Elektronen erheblich verändert. Teils werden sie nur ionisiert, teils zu geladenen oder ungeladenen Bruchstücken zerschlagen. Diese Auffassung wird gestützt durch Untersuchungen von HARKINS<sup>7</sup>, der die in einem Glimmentladungsraum vorhandenen Ionen und Moleküle

<sup>1</sup> SUHRMANN, R.: Phys. Z. **30**, 939 (1929).

<sup>2</sup> STEWART, R. L.: Phys. Rev. **45**, 488 (1934).

<sup>3</sup> CARR, P. H.: Rev. Sci. Instr. **1**, 711 (1930).

<sup>4</sup> GOCHE, O., P. MOLLET et J. CUDELL: Bull. Acad. Belg. (Cl. des Sci.) **1934**, 447.

<sup>5</sup> KÖNIG, H.: Naturwiss. **35**, 261 (1948).

<sup>6</sup> KÖNIG, H.: Z. Physik **129**, 483 (1951).

<sup>7</sup> HARKINS, W. D.: Trans. Faraday Soc. **30**, 221 (1934).



spektroskopisch identifiziert; er findet speziell beim Benzol  $\text{CH}$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{H}$  und  $\text{H}_2$ . Er betont die starke Neigung der freien Radikale  $\text{CH}$  und  $\text{C}_2$ , der  $\text{H}$ - und  $\text{C}$ -Atome und der  $\text{C}^+$ -Ionen, sich zu höhermolekularen Verbindungen zusammenzusetzen. Begreiflicherweise kann er komplizierte Moleküle im Bandenspektrum nicht mehr analysieren, da zu viele Linien auftreten. Zu ihrem Nachweis bedient sich CONRAD<sup>1</sup> mit Erfolg der Massenspektroskopie. Er kann im Entladungsraum an verschiedenen Kohlenwasserstoffen Abbauprodukte nachweisen, die sich, charakteristisch für jeden Kohlenwasserstoff, aus allen möglichen einfachen Spaltprodukten bis herab zu den Elementen zusammensetzen: Beim Methan z.B.  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C}$  und  $\text{H}$ . Neben diesen *Abbauprodukten* findet er aber auch typische *Aufbauprodukte*, die sich durch ein- oder mehrfache Zusammenstöße aus den betreffenden Elementen oder Abbauprodukten bilden. Beim Methan kommen z.B. Massen von 24 bis 30, entsprechend  $\text{C}_2$  bis  $\text{C}_2\text{H}_6$  und von 36 bis 44, entsprechend  $\text{C}_3$  bis  $\text{C}_3\text{H}_8$  vor. Noch mannigfaltiger sind seine Spektrogramme von Benzol, da die Zahl sämtlicher möglichen Abbauszwischenstufen hier wesentlich größer ist. Da alle entstehenden Radikale sehr rekombinationsfähig sind, müssen die gebildeten Filme Polymerisate aller möglichen Radikale darstellen und außer Kohlenstoff auch Wasserstoff enthalten. Chemische Analysen von in Glimmentladung gebildeten Filmen<sup>2</sup> zeigen, daß ihre Bruttoformel tatsächlich etwa der des Benzols entspricht.

Selbstverständlich bilden sich diese Polymerisate nicht nur aus Benzoldampf, sondern auch aus anderen Kohlenwasserstoffen. Wie schnell solche Schichten entstehen, hängt von der Art des verwendeten Kohlenwasserstoffs ab. Untersuchungen von LINDER und DAVIS<sup>3</sup> ergeben in einer Kurve den Zusammenhang zwischen der je Zeiteinheit bei einer bestimmten Stromstärke gebildeten Substanzmasse und dem Verhältnis Wasserstoff Kohlenstoff des betreffenden Kohlenwasserstoffs. Je kleiner dieses Verhältnis ist, je mehr Kohlenstoff also zur Verfügung steht, desto rascher wächst die Schicht.

Erfolgt die Bildung der Filme unter gleichzeitiger großer Energiezufuhr, wie etwa bei starkerer Elektronenbestrahlung im Übermikroskop, so ist natürlich damit zu rechnen, daß das Polymerisat wie jede andere organische Substanz<sup>4</sup> bereits während seiner Entstehung weitgehend zu Kohle abgebaut wird. Die an übermikroskopischen Objekten bei längerer Bestrahlung entstehenden Hüllen<sup>5</sup> sind daher tatsächlich als Kohle

<sup>1</sup> EISENHUT, O., u. R. CONRAD: Z. Elektrochem. **36**, 654 (1930). — Trans. Faraday Soc. **30**, 215 (1934).

<sup>2</sup> HARKINS, W. D.: a. a. O.

<sup>3</sup> LINDER, E. G., u. A. P. DAVIS: J. phys. Chem. **35**, 3649 (1931).

<sup>4</sup> KÖNIG, H.: Z. Physik **129**, 483 (1951).

<sup>5</sup> KÖNIG, H.: Naturwiss. **35**, 261 (1948).

anzusprechen, was ja bereits aus ihrer Stabilität beim Erhitzen im Vakuum hervorging. Dagegen dürfte es sich bei den gelben oder braunen Schichten, die an nicht direkt vom Elektronenbündel getroffenen Apparaturteilen im Elektronenmikroskop kondensieren, ebenso wie in der Glimmentladung, um Polymerisate<sup>1</sup> handeln, die im Laufe der Zeit durch Sekundärelektronen- oder Ionenwirkung aus Kohlenwasserstoffspuren entstanden sind.

Da für praktische Verwendungszwecke die Bildung der Filme im Elektronenmikroskop wegen der sehr geringen Kohlenwasserstoffkonzentration zu langsam vor sich geht, erzeugt man sie viel bequemer

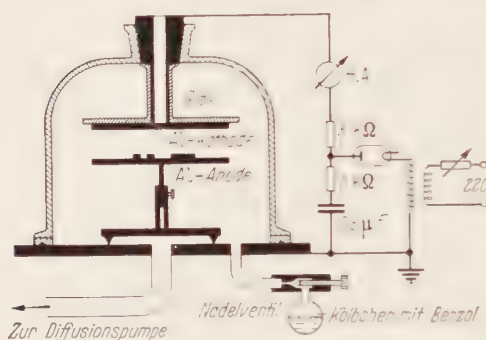


Fig. 1. Kathodenzerstäubungsapparatur zur Herstellung dünner „Kohlehäutchen“.

und schneller in einer Glimmentladung<sup>2</sup>, die man in einer Benzolatmosphäre brennen läßt. Die Schichten bilden sich dann auf den Elektroden der Entladungsapparatur. Eine Anordnung, die sich zur Herstellung solcher Schichten gut bewährt hat, ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Die Glimmentladung erfolgt unter einer Glasglocke,

die, mit einem Gummiring gedichtet, auf einer Eisenplatte aufsitzt. In dieser Eisenplatte sind zwei Bohrungen angebracht, die zu einer Hg-Diffusionspumpe und zu einem Nadelventil führen. Das Nadelventil gestattet den Druck des Benzoldampfes im Entladungsraum zu regeln. Statt des in der Figur angedeuteten Kölbchens mit flüssigem Benzol kann man auch Stickstoff, Wasserstoff oder ein anderes sauerstofffreies Gas über eine Waschflasche mit Benzol in die Apparatur einleiten. Auf der Grundplatte steht als Anode eine in der Höhe verschiebbare Aluminiumplatte (11 cm Ø), die die mit Kohle zu versiehenden Objekte trägt. Die Kathode besteht aus einer Aluminiumplatte gleichen Durchmessers; die an einem verlängerten Messingschliff angeschraubt ist, der zwecks Kühlung mit Wasser gefüllt werden kann. Die Gasentladung brennt bei einem Elektrodenabstand von 25 mm und einem Glimmstrom von 7 bis 9 mAmp bei einer Spannung von 1000 V. Es ist zweck-

<sup>1</sup> Diese Auffassung teilt auch J. H. L. WATSON, J. appl. Phys. **18**, 153 (1947) und **19**, 110 (1948).

<sup>2</sup> Die Einwirkung einer elektrischen Entladung auf Gasmoleküle wurde bereits vor einigen Jahrzehnten von R. W. POHL [Ann. Phys. **21**, 879 (1906)] bei der Zersetzung von Ammoniak und der Bildung von Ozon untersucht.

mäßig, den Druck so einzustellen, daß der Kathodendunkelraum (genauer der Glimmsaum<sup>1</sup>) des negativen Glimmlichtes etwa 2 mm über den Objekten endet. Als Spannungsquelle für die Glimmentladung wird ein Transformator für etwa 2 kV in Verbindung mit einem Gleichrichterrohr benutzt. Weitere Daten sind dem Schaltschema der Fig. 1 zu entnehmen. Um reproduzierbare Entladungsbedingungen zu bekommen, empfiehlt es sich nach jedem Versuch Kathoden- und Anodenblech zu reinigen.

Die auf der Anode und den dort liegenden Objekten entstehenden Schichten sind hellgelb und scheinen mit den von HARKINS<sup>2</sup> beschriebenen Polymerisationsprodukten der Zusammensetzung  $(C_{1,00}H_{0,81})_n$  identisch zu sein. In sämtlichen Lösungsmitteln sind sie vollkommen unlöslich. Ihr Elektronenbeugungsbild ist noch diffuser als dasjenige<sup>3</sup> einer durch Elektronen verkohlten Nitrozellulosehaut, was bei dem oben geschilderten Aufbau verständlich erscheint. Die Masse, Dicke, Dichte, optischen und elektrischen Eigenschaften dieser Schichten können wir leicht ermitteln, wenn wir die Filme auf dünnen Quarzplättchen sich bilden lassen. Die Masse wird durch Wägung des Deckgläschens mit und ohne Schicht mit einer Quarztorsionswaage<sup>4</sup> bestimmt. Die Beseitigung der Schicht erfolgt sehr bequem durch Ausglühen in der Bunsenflamme. An einem bei der Kondensation unmittelbar neben dem Wiegeplättchen liegenden Glasplättchen wird die Dicke der Schicht nach WIENER<sup>5</sup> durch Interferenzen gleicher Dicke gemessen. Die durch teilweises Abdecken bei der Bestäubung entstehende Stufe Glas-Schicht wird zur Vermeidung von Gangunterschieden mit Silber bedampft. Eine hochreflektierende noch durchlässig versilberte Glasplatte wird zur Erzeugung eines Luttkeils einseitig auf einen dünnen Aluminiumfoliestreifen aufgelegt. Beobachtet wird mit Natriumlicht unter dem Mikroskop bei senkrechtem Lichteinfall (Vertikalilluminator). Die Stufe ist dann bequem als Bruchteil der Wellenlänge des Natriumlichts ausmeßbar. Als Dichte erhält man, gut reproduzierbar, Werte von etwa  $1,4 \text{ g/cm}^3$ †, also wesentlich kleinere Werte als für Graphit ( $2,25 \text{ g/cm}^3$ ) oder Kohle ( $\rho = 1,9 \text{ g/cm}^3$ ). Die spezifische elektrische Leitfähigkeit, gemessen an mit Platinelektroden versehenen Quarz-

<sup>1</sup> MÜLLER-POUILLETS, Bd. IV, 3, S. 374.

<sup>2</sup> HARKINS, W. D.: a. a. O.

<sup>3</sup> Vgl. Fig. 5 der vorangegangenen Arbeit.

<sup>4</sup> WALKENHORST, W.: Diss. Hannover 1940.

<sup>5</sup> WIENER, O.: Ann. Phys. **31**, 629 (1887). — TOLANSKY, S.: Multiple-Beam Interferometry. Oxford 1948.

† In einer Teslaentladung in Benzoldampf erhalten J. B. AUSTIN u. I. A. BLACK [J. Amer. chem. Soc. **52**, 4552 (1930)] Schichten, deren Dichten nur  $0,94 \text{ g/cm}^3$  betragen. Im Gegensatz zu diesen Schichten sinken unsere in Wasser unter.

plättchen, beträgt etwa  $10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , wobei Schichtdicken von 0,5 bis  $0,8 \mu$  Verwendung fanden. Auf Glas rufen diese Schichten eine schwache Reflexionserhöhung hervor, ihre Brechzahl ist daher größer als 1,5. Bis zu den von uns untersuchten Dicken (etwa  $1 \mu$ ) sind die Schichten gelb durchsichtig und zeigen Interferenzfarben, im ultravioletten Gebiet weisen sie starke Absorption auf.

Die Eigenschaften dieser Schichten ändern sich völlig, wenn man sie im Vakuum auf mehrere  $100^\circ \text{C}$  erhitzt. Die Durchlässigkeit nimmt stark ab, die Schichten werden bereits bei  $400^\circ \text{C}$  braun und schließlich schwarz undurchsichtig. Ihr Beugungsbild bei Zimmertemperatur stimmt jetzt völlig mit demjenigen verkohlter organischer Folien überein, dessen Intensitätsverteilung<sup>1</sup> einem Pulver aus mehr oder weniger getrennt liegenden Kohlenstoffsechseringen entspricht. Erhitzt man die Schichten im Vakuum auf  $1000^\circ \text{C}$ , so zeigt das bei Zimmertemperatur aufgenommene Elektroneninterferenzbild schärfere Ringe, analog der Fig. 7 der vorigen Arbeit, was wie dort auf einen rußähnlichen Aufbau hindeutet. Scharfe Graphitringe sind nach dieser Temperaturbehandlung noch nicht zu erwarten, da nach Untersuchungen der HOFMANNschen Schule die Graphitierung<sup>2</sup> von Rußen erst bei Temperaturen um  $2000^\circ \text{C}$  einsetzt. Besonders empfindlich spricht die spezifische elektrische Leitfähigkeit auf diese Umwandlung an: sie ist nach erfolgter Erwärmung auf  $400^\circ \text{C}$  um wenige Zehnerpotenzen, nach Erwärmung auf über  $600^\circ \text{C}$  um 10 Zehnerpotenzen auf etwa  $10 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  (gemessen bei Zimmertemperatur) gestiegen. Die starke Leitfähigkeitszunahme nach Erhitzen auf  $600^\circ \text{C}$  ist in Einklang mit Untersuchungen von CELEBI<sup>3</sup>, der beim Übergang von amorpher Zuckerkohle in kristallinen Kohlenstoff einen Leitfähigkeitssprung um 8 Zehnerpotenzen erhält. Die von uns an den umgewandelten Schichten gemessene spezifische elektrische Leitfähigkeit liegt etwa eine Größenordnung unter der von massiver Kohle (z. B. Bogenlampenkohle) und etwa zwei Größenordnungen unter der des Graphits<sup>4</sup>. Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes ist wie bei Kohle und Graphit negativ und entspricht etwa dem der Holzkohle; es ist daher anzunehmen, daß die winzigen Kohleteilchen der Schicht verhältnismäßig locker, mit merklichen Übergangswiderständen aneinanderliegen. Für locker aufgebaute Schichten spricht auch die Dichtebestimmung, die etwa  $1,3 \text{ g cm}^{-3}$ , also eine etwas kleinere Dichte als die des Polymerisats ergibt. Bemerkenswert ist dabei ein durch die Umwandlung hervorgerufener, reproduzierbarer

<sup>1</sup> Vgl. Fig. 6 der vorangegangenen Arbeit.

<sup>2</sup> RAGOSS, A., U. HOFMANN u. R. HOLST: Kolloid-Z. **105**, 118 (1943).

<sup>3</sup> CELEBI, M.: Z. Physik **106**, 702 (1937).

<sup>4</sup> Vgl. die Leitfähigkeitsmessungen an Graphitpulver bei einigen 100 Atm. von U. HOFMANN und Mitarbeiter: Z. Elektrochem. **42**, 504 (1936). — Z. anorg. Chem. **255**, 195 (1947).



Masseverlust auf  $1/6$  und eine Dickenabnahme um den Faktor 5,5. Daß bei der Umwandlung ein Teil des Polymerisats flüchtig ist, kann man mit folgendem Versuch nachweisen: Man kondensiert in der Glimmentladung die Schicht auf ein Platinband, legt auf die Schichtseite des Platinbandes ein Quarzplättchen und erhitzt durch Joulesche Wärme im Vakuum. Das zunächst gelb verfärbte Platinband wird dunkel, während sich auf dem noch kühlen Quarzplättchen eine gelbe Schicht kondensiert, die die gleichen Eigenschaften wie das Polymerisat auf dem noch nicht erhitzten Platin aufweist. Es ist daher verständlich, daß bei diesem Verdampfungs- und gleichzeitigem Verkohlungsprozeß eine Haut mit vielen elektronenmikroskopisch nicht feststellbaren Hohlräumen übrigbleibt. Für eine koksartige Verfilzung der Kohle spricht die Wischfestigkeit und mechanische Haltbarkeit der Schicht<sup>1</sup>.

Die Anwendungsmöglichkeiten dieser Filme sind besonders nach ihrer thermischen Umwandlung in Kohle recht vielseitig; so lassen sie sich ähnlich wie die aus Graphitsäure hergestellten Graphitfolien<sup>2</sup> in mannigfacher Weise für Membranen, Widerstände, Lichtfilter, Elektronenfenster, Schutzschichten<sup>3</sup> usw. verwenden. Vor allem aber auf dem Gebiet der Abbildung und Beugung mit Elektronen werden sie sich für Versuche bei hohen Temperaturen steigender Beliebtheit erfreuen, da sie die temperaturbeständigste Haut darstellen, die wir kennen. Benutzt man sie als Objektträgerfolien, so lassen sie sich leicht dadurch herstellen, daß mit Kollodium belegte Objektträger auf der Anode der oben erwähnten Apparatur je nach gewünschter Dicke für etwa 1 bis 2 min der Glimmentladung ausgesetzt werden. Zur Verminderung der Streuung empfiehlt es sich, die Nitrozellulose bei etwa 200° C im Ofen zu verpuffen. Zur Umwandlung in Kohle müssen die Schichten im Hochvakuum auf mindestens 400° C erhitzt werden. Die Haltbarkeit der Folie wird dadurch nicht beeinträchtigt. Da diese Haut im Gegensatz zur Kollodium- oder Formvarhaut (Polyvinyl-Formal), weder Stickstoff noch Sauerstoff enthält, hat sie neben ihrer hohen Temperaturbeständigkeit den Vorteil geringen Streuvermögens, sie ist daher als Objektträgerhaut für die im Gegensatz zu Röntgenlicht stark streuenden Elektronen besonders geeignet. Man wird so bequem Legierungsbildung<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Vermutlich liegen ähnliche Verhältnisse vor, wie bei der Verkohlung des Polymerisats Bakelit, bei der ein Koks mit fast gleichen Eigenschaften übrigbleibt. [Vgl. U. HOFMANN und Mitarbeiter, Z. anorg. Chem. **255**, 195 (1947).]

<sup>2</sup> THIELE, H.: Patentschr. Nr. 600768, Kl. 12i, Gr. 33.

<sup>3</sup> GOCHE, O., F. BOUILLON et A. FRÈRE: Bull. Acad. Belg. (Cl. des Sci.) **36**, 330 (1950).

<sup>4</sup> KÖNIG, H.: Reichsber. Phys. **1**, 7 (1944) (Messinglegierungen). — BOETTCHER, A.: Z. angew. Phys. **2**, 193, 249 (1950) (Aluminiumsilber- und Aluminiummagnesiumlegierungen).

und Umwandlungspunkte bei höheren Temperaturen im Elektronenbeugungsbild oder durch Abbildung im Elektronenmikroskop<sup>1</sup> verfolgen können, wenn man nun dafür sorgt, daß die Erhitzung im Hochvakuum oder in einem sauerstofffreien Gas durchgeführt wird und bei sehr hohen Temperaturen als Halter für die Kohleblenden aus hochschmelzenden Metallen mit geringem Dampfdruck wie Tantal<sup>2</sup>, Molybdän oder Wolfram verwendet werden. Platinblenden sind nur bis etwa 900° C. brauchbar, da das Metall selbst über die Kohlehaut wandert



und mit ihr reagiert<sup>3</sup>, so daß im Elektronenbeugungsbild neuentstehende Interferenzringe stören. Das Schärferwerden der Kohleinterferenzen<sup>4</sup> beim Erhitzen stört dabei nicht, wie das Beugungsbild einer Zinnschicht (Fig. 2) zeigt, die bei Zimmertemperatur auf eine bei 1000° C geglühte Trägerhaut aus Kohle aufgedampft wurde.

Dünne Kohlehäute eignen sich vorzüglich zur Durchführung von Schmelzversuchen und zum Studium von Oberflächenspannungsproblemen im Zusammenhang mit der Beweglichkeit auf der Unterlage. So können wir in Fig. 3a und b das Zusammenrutschen eines Goldsols beim Erhitzen auf 900° C in Argon von etwa 350 Torr beobachten. Wir sind uns bei dem Versuch darüber im klaren, daß das beobachtete

<sup>1</sup> A. H. Ewald, *Z. Kristallogr.*, **97**, 111 (1940); *ibid.*, **119**, 113 (1942).  
<sup>2</sup> G. Helwig, *Z. Kristallogr.*, **101**, 111 (1946).

<sup>3</sup> H. König, *Philosoph. Mag.*, **4**, 103 (1955); *ibid.*, **5**, 103 (1956).

<sup>4</sup> H. König, *Philosoph. Mag.*, **4**, 103 (1955).

<sup>5</sup> Vgl. Helwig, *Philosoph. Mag.*, **4**, 103 (1955).

Phänomen keinen Schmelzprozeß darstellt (Schmelzpunkt von Gold 1063° C), sondern durch die Beweglichkeit auf der Unterlage und die Oberflächenspannung bedingt ist<sup>1</sup>, eine Erscheinung, die sich besonders eindrucksvoll bei Silber schon bei Temperaturen um 200° C bemerkbar macht. DE BOER<sup>2</sup> weist in seinen interessanten Arbeiten über Leitfähigkeit dünner Schichten darauf hin, daß dieses Zusammenrutschen durch Einwirkung von Sauerstoff stark gefördert wird. Die DE BOERschen Überlegungen lassen sich in übermikroskopischen Bildern unmittelbar bestätigen. In unserem Zusammenhang sei nur darauf

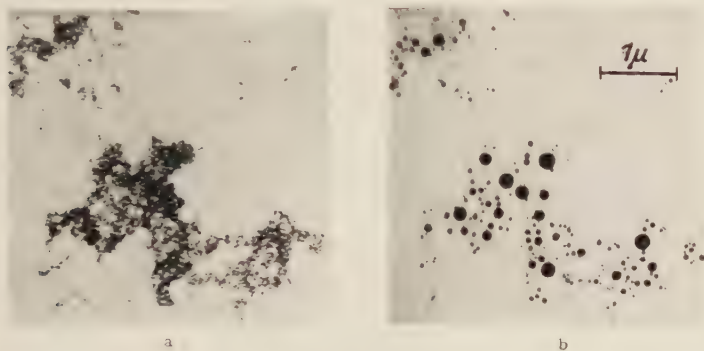


Fig. 3 a u. b. Goldsol auf Kohlehaut a vor, b nach dem Erhitzen auf 900° C in Argon. Vergr. 10000fach (photogr. Positiv).

hingewiesen, daß sich die Wirkung adsorbierter Gasschichten auf das Wachstum dünner Aufdampfschichten besonders günstig an Kohlehäutchen mit verschiedener Gasadsorption verfolgen läßt: Als Beispiel sei erwähnt, daß Lithiumfluorid in Schichtdicken unter 200 Å auf einer Kohlehaut immer mit der Würfelfläche zur Unterlage parallel orientiert aufwächst. Als Beleg zeigt Fig. 4b das übermikroskopische Bild, Fig. 5b die Elektronenbeugungsaufnahme einer solchen Schicht. Daß diese Orientierung nur von der an der Kohlehaut adsorbierten Gasschicht herrührt, geht aus folgenden Versuchen hervor: Bombardiert man die Kohlehaut vor der Bedampfung mit LiF in einer Glimmentladung<sup>3</sup> mit Wasserstoffionen, so ist die dann hergestellte Schicht gleicher Dicke nicht orientiert und liefert das Bild der Fig. 4a und die Elektroneninterferenzen der Fig. 5a. Auch durch Ausheizen<sup>3</sup> der Kohlehaut im Hochvakuum erhält man unorientierte Schichten, die den Bildern der

<sup>1</sup> Vgl. KÖNIG, H.: Umschau **49**, 686 (1949).

<sup>2</sup> DE BOER, J. H., u. H. H. KRAAK: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56**, 1103 (1937). — DE BOER, J. H.: Z. Elektrochem. **44**, 488 (1938).

<sup>3</sup> Auch bei Objekten, die auf einer „Kohlehaut“ präpariert sind, empfiehlt es sich zur Verbesserung der Schattenschärfe vor der Schrägbedampfung das Präparat im Vakuum auszuhetzen oder mit Wasserstoffionen zu bombardieren.

Fig. 4a und 5a entsprechen. Natürlich kann man nun nach erfolgtem Ausheizen oder Glimmen an der Kohle-haut verschiedene Gase adsorbieren lassen und ihren Einfluß auf das Wachstum dünner Aufdampfschichten studieren. Über Einzelheiten solcher Versuche soll demnächst gesondert berichtet werden.

Aber auch richtige Schmelzversuche lassen sich auf dünner Kohle-haut durchführen. Führt man die Schmelzwärme geschickt durch



Fig. 4a



Fig. 4b



Fig. 5a

Fig. 4 a u. b. Lithiumfluorid auf mit Gas belegter (b) und auf gasfreier Kohle-haut (a), schmelzgeschmolzen mit Platin. Vergr. 3000fach -photogr. N

Fig. 5 a u. b. Elektroneninterferenz-

Photographie

Elektronenbeschuß zu, so kann man auf einer dünnen Kohle-haut, da sie selbst wegen ihrer geringen Dicke nur wenig Energie aufnimmt, sogar Graphit und Diamant aufschmelzen<sup>1</sup>, die dann nach erfolgtem Schmelzprozeß häufig zu Graphitsechsecken erstarren. Fig. 6 zeigt geschmolzene Zuckerkohle im elektronenoptischen Bild.

Außer als Objektträgerhaut könnte eine dünne Kohleschicht als elektronenoptisches Hilfsmittel dienen: Wegen ihres geringen Streuvermögens ist sie vielleicht zur Realisierung der von SCHERZER<sup>2</sup> vorgeschlagenen Folienlinse<sup>3</sup> geeignet; man hat es dabei in der Hand, sie

<sup>1</sup> KÖNIG, H.: Naturwiss. **34**, 108 (1947)

<sup>2</sup> SCHERZER, O.: Optik **2**, 114 (1947). — Z. Naturforschg. **3a**, 544 (1948) — Phys. Bl. **4**, 460 (1948). — J. appl. Phys. **20**, 20 (1949).

<sup>3</sup> Bei der Folienlinse wird auf einer über eine kreisförmige Öffnung gespannten ebenen Folie durch die Ladungen der Nachbarelektroden eine von der Achse nach außen zunehmende negative oder von der Achse nach außen abnehmende positive



in gut leitender Modifikation oder im schlecht leitenden ungeordneten Zustand zu benutzen.

Die nicht in Kohle umgewandelten Polymerisationsschichten lassen sich vortrefflich zur Steigerung der mechanischen Haltbarkeit schräg aufgedampfter Schichten, z. B. für Abdruckzwecke<sup>1</sup> verwenden, indem diese Präparate direkt in der Glimmentladung mit Schichten gleicher Dicke wie Objektträgerhäute versehen werden.

Von unersetzbarem Wert sind diese Schichten aber als Abdruckfilm<sup>2</sup> kleiner mikroskopischer Objekte, bei denen andere Methoden nicht zum Ziel führen. Man hat es nicht immer in der Hand, Präparate für die

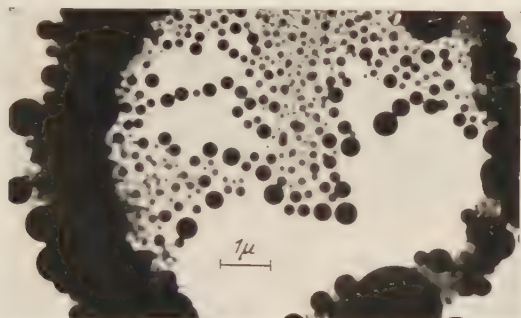


Fig. 6. Auf Kohlehaut im Elektronenmikroskop aufgeschmolzene Zuckerkohle.  
(Vergr. 10000 $\times$ , elektron. fotogr. Positiv).

elektronenmikroskopische Abbildung so dünn herzustellen, daß sie für Elektronen von etwa 100 kV noch durchlässig sind. Als Beispiel zeigt Fig. 7a für Elektronen undurchsichtige Zinkoxydnadeln, deren Form und Anordnung man im einzelnen kennen möchte. Man erhält darüber Auskunft, wenn man das Präparat in der oben angegebenen Anordnung mit Kohle belegt und aus der Kohlehülle das Zinkoxyd mit verdünnter Salzsäure herauslöst (Fig. 7b). Es ist nun deutlich zu erkennen, wie die Kristalle ineinander gebaut sind und ein sonst erscheinender schwarzer Klex offenbart sich als eine Vielfalt einzelner Kristalle verschiedenster Form<sup>3</sup>. Solche Präparate sind besonders lohnend für Stereoaufnahmen<sup>4</sup>;

Flächenladung influenziert. Diese Ladungen geben den inneren Linsenzonen eine höhere Brechkraft als den äußeren und sind daher imstande, die sphärische Aberration der übrigen Systemelemente zu kompensieren.

<sup>1</sup> Vgl. HELWIG, G., u. H. KÖNIG: *Optik* **7**, 294 (1950).

<sup>2</sup> KÖNIG, H.: *Naturwiss.* **35**, 261 (1948).

<sup>3</sup> Ermöglicht wird dieses Ergebnis, weil bei unseren Versuchsbedingungen die Schicht nicht wie bei einer Bedampfung gerichtet aufwächst, sondern von allen Seiten das Präparat umgibt.

<sup>4</sup> Im Rahmen einer Arbeit [*Optik* **7**, 256 (1950)] über elektronenmikroskopische Stereobilder haben wir Herrn F. HEISE eine solche Aufnahme zur Verfügung gestellt.

sie führen zu einem ganz anderen Eindruck des Kristallbaus als die elektronenmikroskopische Aufnahme des unbehandelten Zinkoxyds.



Fig. 7 a u. b. Zinkoxydkristalle (a) und ihr Kohleabdruck (b) nach Auflösen des ZnO in verdünnter Salzsäure. Vergr. 10000mal.

Daß das Kohleabdruckverfahren universell anwendbar ist, mögen zum Schluß einige Kohleabdrucke von Diatomeen zeigen: In Fig. 8 wurde aufgeschlammter Kieselgur auf mit Kolloidum bespannte Über-

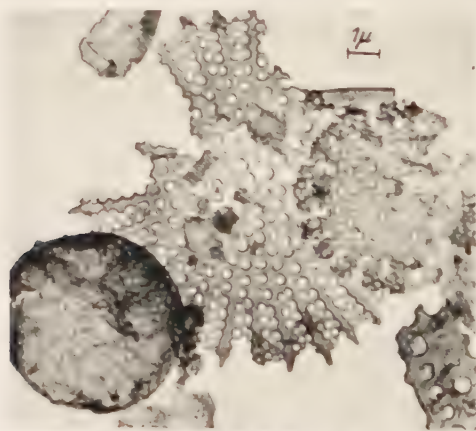


Fig. 8. Kohleabdruck von Diatomeen. Der Aufschlamm wurde auf einer mit Kolloidum bespannten Unterlage abgedruckt. Vergr. 1000mal.

mikroskopobjektträger präpariert und in der oben beschriebenen Apparatur mit Kohle umhüllt. Nach Herauslösen des Kieselsäurepanzers mit verdünnter Flußsäure erhält man von den zunächst für Elektronen undurchsichtigen Diatomeen das klare Durchsichtsbild. Die Fig. 9 und 10 zeigen Stereoaufnahmen von Kohlehüllen, die von Kieselalgen

gewonnen wurden, deren organische Bestandteile durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure und Salpeter vernichtet wurden. Man sieht deutlich in dem einen Bild ein pantoffelähnliches Gebilde, in dem andern eine Schachtel, deren Deckel durchsichtig ist, und durch einen

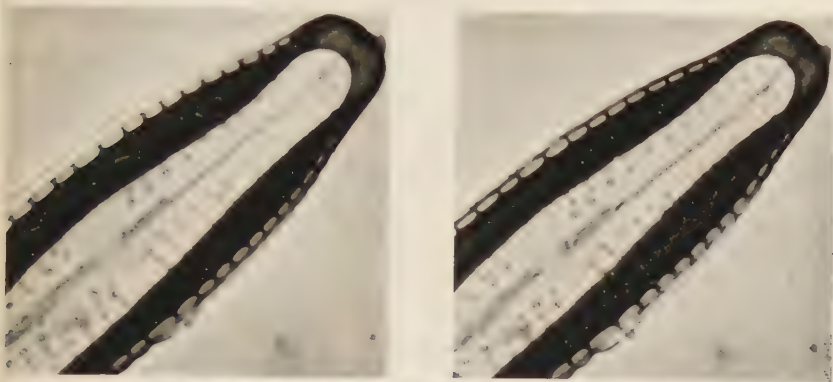


Fig. 9. Stereoaufnahme eines Kohlenabdrucks einer Kieselalge. Vergr. 4000fach (photogr. Positiv).  
I. G. HELMCKE und A. D'ASS.

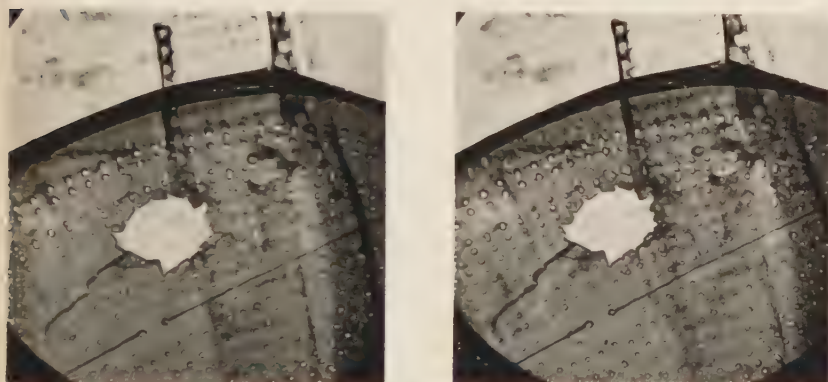


Fig. 10. Stereoaufnahme eines Kohleabdrucks einer Kieselalge. Vergr. 3500fach (photogr. Positiv).  
I. G. HELMCKE und A. D'ASS.

Riß einen Blick auf den Boden erlaubt. Diese Beispiele zeigen, daß man durch neuartige Präparationsmethoden einen tiefen Einblick in den Bau solcher biologischen Objekte erhalten kann.

Die Untersuchungen wurden mit einem Elektronenmikroskop von Siemens nach E. RUSKA und B. v. BORRIES durchgeführt. Für freundliche Hilfe bei der Herstellung der Präparate haben wir Frl. MECHTILD KNOCH zu danken.

Göttingen, III. Physikalisches Institut der Universität, Januar 1951.

## Leistungsgrenzen von Photowiderständen.

Von

HELMUT MÜSER, Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 10. Februar 1951.)

Für den Photowiderstand gibt es eine Grenze der Leistungsfähigkeit durch das Widerstandsrauschen im Halbleiter. Diese Grenze wird in der vorliegenden Arbeit berechnet. Sie liegt im allgemeinen ungünstiger als die thermodynamische Schwankungsgrenze durch die Temperaturstrahlung der Umgebung. Es wird gezeigt, daß die Rauschgrenze auch dann nicht überschritten werden kann, wenn man langsam schwingende Galvanometer, Schmalbandverstärker und andere Vorrichtungen zur Unterdrückung des Rauschens anwendet. Zusätzlich wird aus den abgeleiteten Formeln eine Aussage über die Gültigkeitsgrenze der DRUDE-LORENTZschen Theorie gewonnen und eine Methode zur Messung der Konzentration von Leitungsträgern in Halbleitern aus Messungen des Rauschstromes vorgeschlagen.

### 1. Einleitung.

Die thermischen Empfänger zum Nachweis geringer Bestrahlungsstärken sind bis an die Grenze der thermodynamischen Schwankungen entwickelt, und die grundsätzlich gegebene Grenze ihrer Leistungsfähigkeit ist theoretisch von CZERNY<sup>1</sup> und von DAHLKE und HETTNER<sup>2</sup> begründet worden. EICHHORN und HETTNER<sup>3</sup> haben eine allgemeine Theorie der Leistungsgrenzen von Strahlungsmeßinstrumenten gegeben, indem sie die Schwankungen der elektromagnetischen Hohlraumstrahlung der umgebenden Temperatur betrachten. Sie weisen auf die größeren Möglichkeiten hin, welche die hochelektrischen Empfänger dadurch bieten, daß sie auf Frequenzen oberhalb einer bestimmten Grenzfrequenz nicht mehr ansprechen. Die Photowiderstände sind aber einer Grenze unterworfen, die durch das thermische Rauschen der Widerstände gegeben ist, und die um einige Zehnerpotenzen höher zu liegen scheint, als die Grenze nach EICHHORN und HETTNER. Im folgenden soll versucht werden, diese Grenze zu berechnen.

### 2. Statistische Schwankungen der Leitfähigkeit.

Die Anzahl  $n$  von freien Leitungsträgern in der Volumeneinheit eines Halbleiters denkt man sich im allgemeinen entstanden aus einem Gleichgewicht zwischen Entstehen und Vergehen nach einem Gesetz

$$\frac{dn}{dt} = a - \beta n \quad (1a)$$

<sup>1</sup> CZERNY, M.: Ann. Phys. **12**, 993 (1932).

<sup>2</sup> DAHLKE, W., u. G. HETTNER: Z. Physik **117**, 74 (1940).

<sup>3</sup> EICHHORN, G., u. G. HETTNER: Ann. Phys. **3**, 120 (1948).



oder

$$\frac{dn}{dt} = a - \beta' n^2. \quad (1b)$$

$a$  ist die Zahl der entstehenden,  $\beta n$  oder  $\beta' n^2$  die Zahl der vergehenden Leitungsträger je Volumen- und Zeiteinheit. Es gilt (1a) oder (1b) je nachdem, ob man an eine mono- oder an eine bimolekulare Reaktion denkt. Wenn wir statistische Schwankungen von  $n$  oder die Veränderungen von  $n$  bei geringen Bestrahlungen betrachten, so wird es sich dabei um Änderungen  $\varepsilon$  handeln, die sehr klein gegen  $n$  sind. Setzen wir also  $n = n_0 + \varepsilon$ , so erhalten wir im Fall a

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -\beta\varepsilon \quad (2a)$$

streng, im Fall b

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -2 \left[ a\beta' \varepsilon - 2\beta' n_0 \varepsilon \right] \quad (2b)$$

unter Vernachlässigung des Gliedes mit  $\varepsilon^2$ . Für die mittlere Anzahl  $n_0$  der Leitungsträger und ihre mittlere Lebensdauer  $\tau$  ergibt sich im Fall a

$$n_0 = \frac{a}{\beta}, \quad \tau = \frac{1}{\beta}; \quad (3a)$$

im Fall b

$$n_0 = \left[ \frac{a}{\beta'} \right], \quad \tau = \frac{1}{2 \left[ a\beta' \right]}. \quad (3b)$$

Werden lichtelektrisch  $\phi$  Leitungsträger je Volumen- und Zeiteinheit zusätzlich erzeugt, so wird dadurch  $n$  um

$$\varepsilon_L = \phi \tau \quad (4)$$

Leitungsträger vergrößert. Ob diese  $\varepsilon_L$  Leitungsträger noch nachweisbar sind, hängt von der Größe des thermischen Rauschens ab.

Mit dem thermischen Rauschen in Halbleitern beschäftigt sich eine Arbeit von GISOLF<sup>1</sup>. Dort sind zwei Anteile des Rauschstromes unterschieden: 1. das „NYQUIST-Rauschen“, das jeder Widerstand zeigt; es ist unabhängig von der Größe der an dem Widerstand liegenden Spannung; 2. ein Anteil, der durch statistische Schwankungen der Zahl der Leitungsträger im Halbleiter zustande kommt. Dieser zweite Anteil ist bei Metallen nicht vorhanden; der durch ihn hervorgerufene Rauschstrom ist der angelegten Spannung proportional. Für die Leistungsgrenze eines Photowiderstandes spielt der erste Anteil keine Rolle, weil der Photostrom durch Erhöhen der Spannung am Photowiderstand stets so weit gesteigert werden kann, daß er den (spannungsunabhängigen) „NYQUIST-Strom“ überwiegt. Die Grenze der Nachweismöglichkeit wird

<sup>1</sup> GISOLF, J. H.: Physica, Haag **15**, 825 (1949).

durch den zweiten Anteil bestimmt, nämlich durch die Schwankung von  $n$  um den Wert  $n_0$  mit einem mittleren Schwankungsquadrat  $\overline{\varepsilon_S^2}$ .

Im Halbleiter gibt es sehr viele gebundene Elektronen, von denen nur ein verschwindend kleiner Bruchteil in der Zeiteinheit frei gemacht wird. Die Wahrscheinlichkeit für die Ablösung eines bestimmten Elektrons ist  $\ll 1$ , die Zahl der gebundenen Elektronen sehr groß; das Produkt beider hat einen endlichen Wert. Damit ist die Anwendung der Poisson'schen Formel zulässig: Wenn je Volumeneinheit in einem Zeitelement  $dt$  nach Gl. (4)  $a \cdot dt$  Leitungsträger frei werden, so sind es in einem Halbleitervolumen  $V$  eine Anzahl  $a \cdot V \cdot dt = a^* \cdot dt$  Leitungsträger<sup>1</sup>; dies geschieht mit einem mittleren Schwankungsquadrat

$$\overline{\xi^2} = a^* dt. \quad (5)$$

Daraus ergibt sich für den Gesamtbestand an Leitungsträgern ein mittleres Schwankungsquadrat

$$\overline{\varepsilon_S^{*2}} = \frac{a^* \tau}{2}. \quad (6)$$

$\tau$  ist die Lebensdauer des freien Leitungsträgers.

Gl. (6) kommt so zustande: Es ist  $\frac{d\varepsilon}{dt} = -\frac{\varepsilon}{\tau}$ ; das gilt für  $\varepsilon \ll n_0$  im monomolekularen wie im bimolekularen Fall [Gl. (2) mit (3) a oder b]. Entsprechend ist für das gesamte Volumen  $\frac{d\varepsilon^*}{dt} = -\frac{\varepsilon^*}{\tau}$ . Fassen wir ein bestimmtes Zeitelement von der Länge  $dt \ll \tau$  ins Auge, so ändert sich  $\varepsilon^*$  in dieser Zeit um  $d\varepsilon^* = -\varepsilon^* \frac{dt}{\tau} + \xi$ ; die Zahl der freigewordenen Leitungsträger ist in dem Zeitelement um  $\xi$  vom Regelwert  $a^* \cdot dt$  abgewichen. Zu Beginn des Zeitelements haben wir  $n_0^* + \varepsilon_0^*$  freie Leitungsträger, am Ende sind es  $n_0^* - \varepsilon_1^* = n_0^* - \varepsilon_0^* - d\varepsilon^*$ . Quadrieren und Mitteln ergibt bei Vernachlässigung von  $\left(\frac{dt}{\tau}\right)^2$ :  $\overline{\varepsilon_1^{*2}} = \overline{\varepsilon_0^{*2}} \left(1 - \frac{2 dt}{\tau}\right) + \overline{\xi^2}$ , denn  $\varepsilon^* \xi$  verschwindet im Mittel wegen der statistischen Unabhängigkeit. Folglich wird wegen  $\overline{\varepsilon_1^{*2}} = \overline{\varepsilon_0^{*2}} = \overline{\varepsilon_S^{*2}}$  das mittlere Schwankungsquadrat  $\overline{\varepsilon_S^{*2}} = \overline{\xi^2} \frac{\tau}{2 dt}$ , daraus folgt aber mit Gl. (5) unmittelbar Gl. (6).

Definieren wir als gerade noch nachweisbar eine Bestrahlungsstärke, bei der die Anzahl der lichtelektrisch ausgelosten Leitungsträger gleich der mittleren Schwankung ist, so wird diese Grenze erreicht, wenn  $\varepsilon_L^* = \sqrt{\overline{\varepsilon_S^{*2}}}$  wird. Das ergibt

$$p \tau V = \sqrt{\frac{a V \tau}{2}}. \quad (7)$$

Eine Strahlung ist also noch nachweisbar, wenn sie mindestens

$$p = \sqrt{\frac{a}{2 V \tau}} \quad (8)$$

<sup>1</sup> Im Gegensatz zu den auf die Volumeneinheit bezogenen Größen sind die auf das Gesamtvolumen  $V$  bezogenen Größen mit einem Stern bezeichnet.

Leitungsträger je  $\text{cm}^3$  und sec erzeugt. Ersetzen wir  $a$  noch durch die Zahl  $n_0$  der Leitungsträger je Volumeneinheit im Dunkeln und ihre Lebensdauer  $\tau$ , so erhalten wir nach Gl. (3) im monomolekularen Falle

$$a = \frac{n_0}{\tau}, \quad (9a)$$

im bimolekularen Falle

$$a = \frac{n_0}{2\tau}. \quad (9b)$$

Damit wird aus (8)

$$\phi = \frac{1}{\tau} \left| \frac{n_0}{cV} \right|. \quad (10)$$

$c$  ist ein Zahlenfaktor, der je nach dem zugrunde gelegten Rekombinationsgesetz 2 oder 4 ist. In der Literatur werden zuweilen kompliziertere Rekombinationsgesetze angenommen, z. B. ein gemischter mono- und bimolekularer Vorgang. Dadurch wird der Faktor  $c$  geändert, aber nur innerhalb der Grenzen 2 und 4. Wenn man zuläßt, daß die Träger der Dunkelleitung eine Lebensdauer  $\tau'$  haben, die durch Licht ausgelösten Leitungsträger eine andere Lebensdauer  $\tau''$ , so tritt in Gl. (10) an die Stelle von  $\tau$  im Nenner die Größe  $|\tau' \tau''|$ .

Unter den günstigsten Bedingungen wird eine dem Halbleiter zugeführte Strahlung von  $S$  Quanten je Zeiteinheit restlos absorbiert, und jedes absorbierte Quant erzeugt einen Leitungsträger. Dadurch werden je Volumen- und Zeiteinheit  $\phi = S/V$  Leitungsträger gebildet. Eine Strahlung kann also noch nachgewiesen werden, wenn mindestens

$$S_{\min} = \frac{1}{\tau} \left| \frac{n_0 V}{c} \right| \quad (11)$$

Quanten je Zeiteinheit eingestrahlt werden.

Aus Gl. (11) läßt sich ablesen, daß ein Photowiderstand um so günstiger arbeitet, je kleiner sein Volumen  $V$  ist, d. h. je kleiner seine Fläche  $F$  und seine Dicke  $d$  ist. Die Dicke des Halbleiters läßt sich nicht beliebig vermindern, weil die Strahlung sonst den Halbleiter durchsetzt, ohne absorbiert zu werden. Dagegen ist es günstig, die Fläche möglichst klein zu wählen und die zur Verfügung stehende Strahlungsleistung durch optische Vorrichtungen möglichst weit zu konzentrieren. Ferner ist es günstig, einen Halbleiter zu verwenden, der im Dunkeln wenig Leitungsträger enthält, also isoliert. Nun ist die Zahl der Leitungsträger in einem

Halbleiter proportional  $e^{-\frac{h\nu}{kT}}$ , wobei  $h\nu$  höchstens gleich dem Energiebetrag ist, der einem Quant an der Grenze der lichtelektrischen Wirksamkeit entspricht. Daraus folgt, daß die Wirksamkeit mit steigender Wellenlänge der lichtelektrischen Grenze etwa exponentiell abnimmt,

allerdings um so langsamer, je kleiner  $kT$  ist. Um geringe Strahlungsmengen großer Wellenlängen nachzuweisen, muß man also den Halbleiter kühlen. Schließlich ist die Grenze der Wirksamkeit um so günstiger, je größer die Lebensdauer der erzeugten Leitungsträger ist. Hierbei ist allerdings zu beachten, daß ganz allgemein für die Beurteilung der Leistungsfähigkeit eines Meßinstrumentes auch die Zeit maßgebend ist, die zur Ausführung einer Messung benötigt wird. Nennt man die zur Ausführung einer Messung benötigte Zeit  $t_M$ , so ist für die Leistungsfähigkeit die Größe  $S_{\min} \cdot t_M$  maßgebend, und man erhält für einen lichtelektrischen Empfänger

$$S_{\min} \mid t_M = \frac{1}{\tau} \mid t_M \mid \frac{n_0 \cdot V}{c} \quad (12)$$

Ein Photowiderstand an einem genügend trägheitsfreien Meßinstrument erreicht aber schon innerhalb der Zeit  $\tau$  seinen Endausschlag bis auf  $1/e$ . Grundsätzlich kann man also  $\tau$  als Meßzeit ansetzen.

Praktisch sind die Zeiten  $\tau$  als Meßzeiten häufig unbequem kurz. Es lassen sich aber immer meßtechnische Wege finden, um die Einstelldauer zu verlängern und dafür die Genauigkeit zu erhöhen. So erhalten wir schließlich als kennzeichnend für die Leistungsfähigkeit des Photowiderstandes den Ausdruck

$$S_{\min} \mid t_M = \mid \frac{n_0 \cdot V}{c \cdot \tau} \mid \quad (13)$$

Wenn man verschiedene Rekombinationszeiten für thermische und Photoelektronen ansetzt, wie es einige Autoren tun, so ist es die Lebensdauer der Photoelektronen, die die Meßzeit  $t_M$  bestimmt. In dem Ausdruck (13) ist also  $\tau$  die Rekombinationszeit der thermischen Leitungsträger.

Die an einen Photowiderstand angeschlossenen Meßinstrumente, Galvanometer, Verstärker oder dergleichen, haben zunächst den Sinn, die bei schwacher Bestrahlung auftretenden kleinen Widerstandsänderungen in irgendwelche Ausschläge bequem meßbarer Größe umzusetzen. Diese triviale Funktion ist im Rahmen unserer Betrachtungen von untergeordneter Bedeutung, da die Verstärkung sinnlos wird, wenn das auftretende Rauschen größer ist als der zu messende Wert. Um die Ausnutzung der durch den Ausdruck (13) gegebenen Grenze zu ermöglichen, muß vielmehr eine andere Funktion erfüllt werden, die oben bereits angedeutet wurde: die Meßzeit  $t_M$  muß soweit heraufgesetzt werden, daß eine Ablesung bequem möglich wird; dafür muß der Rauschpegel um einen Faktor  $\mid \tau \cdot t_M$  herabgesetzt werden. Das läßt sich auf verschiedene Weise erreichen. Als wichtigste Beispiele sind in den Abschnitten 3 und 4 eine Gleichlichtmessung mit aperiodisch gedämpften Galvanometer und eine Wechsellichtmessung mit Verstärker näher betrachtet.



### 3. Der Lichtwiderstand am aperiodisch gedämpften Galvanometer.

Wir gehen bei dieser Betrachtung von der Berechnung der Größe  $L$  aus, die DAHLKE und HETTNER<sup>1</sup> bei der Untersuchung der Leistungsgrenze thermischer Strahlungsempfänger benutzen:

$$L = \frac{1}{S} \cdot \frac{\alpha_M}{\alpha_S} \cdot \frac{1}{t_M} \quad (14)$$

Darin ist  $S$  die dem Empfänger zugeführte Leistung,  $\alpha_M$  der am Meßgerät erzielte Ausschlag,  $\alpha_S$  der Schwankungsaussschlag (d.h. die Wurzel aus dem mittleren Schwankungsquadrat der spontanen Ausschläge),  $t_M$  die Meßzeit. Für unsere Zwecke wollen wir jedoch  $S$  in Quanten je Zeiteinheit rechnen.  $\alpha_M$  und  $\alpha_S$  denken wir uns nicht in Skalenteilen eines Ausschlages gemessen, sondern unmittelbar in Ampere, da wir es beim Photowiderstand stets mit Strömen zu tun haben. Von den  $S$  Quanten wird nur ein Bruchteil  $\chi$  absorbiert, und von den absorbierten wird wieder nur ein Bruchteil  $\eta$  einen lichtelektrischen Effekt auslösen. Über die Größen  $\chi$  und  $\eta$  macht unsere Theorie keine Aussage; es besteht kein prinzipielles Hindernis, sie dem Wert 1 beliebig anzunähern. Wenn wir die prinzipiell erreichbare Grenze untersuchen, werden wir daher weiter annehmen müssen, daß jedes auffallende Quant einen Leitungsträger erzeugt, d.h. wir setzen wie oben  $p = S/V$ .

Bei der Behandlung der Ausschläge, die durch Meß- und Schwankungsströme erzeugt werden, gehen wir wie ZERNIKE<sup>2</sup> bei der Betrachtung der Leistungsgrenzen eines Galvanometers vor. Wir denken uns ein Galvanometer genügender Empfindlichkeit, das aperiodisch gedämpft ist, und vergleichen die angezeigte Stromstärke  $u$  mit der tatsächlich fließenden  $i$ . Dieser Zusammenhang wird beherrscht durch die Differentialgleichung

$$\ddot{u} + 2\nu\dot{u} + \nu^2 u = \nu^2 i. \quad (15)$$

Für den Strom  $i$  haben wir zwei verschiedene Ansätze zu machen:

1. Für die Berechnung der Meßausschläge  $\alpha_M$  ist  $i$  der Photostrom, der sich bei einer Lebensdauer  $\tau$  der Leitungsträger nach einem zeitlichen Gesetz

$$i = i_0(1 - e^{-t/\tau}) \quad (16)$$

einstellt.

2. Für die Berechnung des Schwankungsaussschlages  $\alpha_S$  ist  $i$  eine zunächst gänzlich unbekannte Funktion der Zeit, die den regellosen spontanen Stromschwankungen des Rauschens entspricht.

<sup>1</sup> DAHLKE, W., u. G. HETTNER: Z. Physik **117**, 74 (1940).

<sup>2</sup> ZERNIKE, F.: Z. Physik **40**, 628 (1927).

Zu 1. unterscheiden wir noch zwei Fälle:

a)  $\nu \ll \frac{1}{\tau}$ , d.h. die Trägheit des Galvanometers ist groß gegen die Trägheit des photoelektrischen Prozesses. Das ist der üblicherweise vorliegende Fall; wir können so rechnen, als ob der Photostrom  $i$  sofort in vollem Betrage  $i_0$  einsetzt;

b)  $\nu \gg \frac{1}{\tau}$ ; dieser Fall liegt den theoretischen Betrachtungen des vorigen Abschnittes zugrunde, bei denen die mittlere Lebensdauer der Photoelektronen als Meßzeit eingeführt wurde. In diesem Falle macht sich die Trägheit des Galvanometers nicht bemerkbar, und es ist unmittelbar

$$u = i_0(1 - e^{-t/\tau}). \quad (17)$$

Um einen möglichst günstigen Wert für  $L$  zu erhalten, müssen wir die Meßzeit  $t_M$  so wählen, daß  $\alpha_M$  bei  $t_M$  ein Maximum wird. Im Falle 1b ist also das Maximum der Größe  $\frac{1 - e^{-t/\tau}}{t}$  aufzusuchen. Man findet es numerisch für  $t \approx 1,26 \tau$ . Damit wird

$$\alpha_M = i_0(1 - e^{-1,26}) \approx 0,715 i_0. \quad (18)$$

Dabei ist  $i_0$  der Photostrom, der zusätzlich zum Dunkelstrom  $I$  durch die Belichtung erzeugt wird. Nun hat die Gl. (4) gezeigt, daß bei  $n_0$  Dunkelleitungsträgern  $\varepsilon_L = p\tau$  Leitungsträger je  $\text{cm}^3$  zusätzlich erzeugt werden. Es gilt also

$$\frac{i_0}{I} = \frac{p\tau}{n_0}. \quad (19)$$

Das mittlere Schwankungsquadrat des Rauschstromes, bezogen auf den fließenden Gleichstrom, wird

$$\frac{\overline{i_s^2}}{I} = \frac{\overline{i_s^2}}{n_0} = \frac{1}{n_0} \cdot \frac{1}{\tau}, \quad (20)$$

und das ist nach (6)

$$\frac{\overline{i_s^2}}{I} = \frac{1}{n_0} \left[ \frac{a\tau}{2} \right]. \quad (21)$$

Ersetzen wir die Größe  $a$  nach (9) wieder durch  $2n_0 c \tau$ , so wird

$$\frac{\overline{i_s^2}}{I} = \frac{1}{c \cdot n_0 \cdot V}. \quad (22)$$

Auf diese Gleichung werden wir im Abschnitt 6 noch zurückkommen.

Solange das Galvanometer die Stromschwankungen im wesentlichen trägheitsfrei mitmacht (Fall 1b), ist unmittelbar die Schwankung  $\alpha_s$

in der Stromanzeige. Damit wird

$$L = \frac{1}{S} \cdot \frac{0,715 \phi \tau \cdot \sqrt{\epsilon n_0 V}}{n_0 \sqrt{1,26 \tau}}, \quad (23)$$

und mit  $\phi = S/V$

$$L = 0,638 \sqrt{\frac{\epsilon \cdot \tau}{n_0 \cdot V}}. \quad (24)$$

Es wird praktisch kaum möglich sein, ein Galvanometer so geringer Schwingungsdauer zu finden, daß die Bedingung (Fall 1b) erfüllt ist. Außerdem müßte man zur vollen Ausnutzung eines solchen Instrumentes 1 1,26  $\tau$  Ablesungen in der Sekunde machen und über die Ergebnisse mitteln, um die theoretisch mögliche Genauigkeit zu erhalten. Man wird also ein Galvanometer wählen, das sich langsam einstellt und dafür das Rauschen unterdrückt (Fall 1a). Um diesen Fall zu übersehen, müssen wir die Differentialgleichung (15) des aperiodischen Galvanometers für  $r \ll \frac{1}{\tau}$  lösen. Diese Aufgabe ist bei ZERNIKE (l. c.) durchgeführt. Sein Ergebnis ist mit unseren Bezeichnungen

$$\overline{u^2} = \frac{\nu \tau}{2} \overline{i_s^2}. \quad (25)$$

Nach dem Einschalten des Meßstromes wird sich das Instrument nach der Funktion

$$i = i_0 [1 - (1 + \nu t) e^{-\nu t}] \quad (26)$$

auf den Endwert  $i_0$  einstellen. Um eine günstige Meßzeit  $t_M$  zu erhalten, suchen wir hier das Maximum von  $\frac{1 - (1 + \nu t) e^{-\nu t}}{t}$  auf. Man findet es numerisch für  $\nu t \approx 3,21$ . Mit einer Meßzeit  $t_M = 3,21 \tau$  und dem Schwankungsausschlag aus (25) und (22) erhalten wir

$$L = 0,656 \sqrt{\frac{\epsilon \cdot \tau}{n_0 \cdot V}}. \quad (27)$$

Das ist aber mit einem geringfügig anderen Zahlenfaktor wieder der Wert von (24).

#### 4. Der Lichtwiderstand am Resonanzverstärker.

Wir betrachten nun eine Anordnung, die in der Praxis wegen der bequemen Verstärkungsmöglichkeit für Wechselströme eine große Rolle spielt: der Photowiderstand wird einer Wechselbelichtung ausgesetzt, und die entstehenden Wechselspannungen werden verstärkt. Zugleich mit den Photospannungen werden auch Spannungsschwankungen verstärkt, die der Halbleiter verursacht. Damit ist auch hier wieder durch den Rausch die Leistungsgrenze des lichtelektrischen Empfängers

gegeben. Auf den ersten Blick scheint es nun so, als ob der Rausch durch Wahl eines Verstärkers mit sehr engem Frequenzband beliebig herabgedrückt werden könnte. Tatsächlich ist aber eine Grenze für die Größe  $L$  gegeben, die der Formel (24) entspricht. Um das zu erkennen, denken wir uns den Lichtwiderstand durch Wechsellicht der Kreisfrequenz  $\omega$  belichtet. Der Verstärker verstärke die auftretenden Wechselspannungen in einem Frequenzband um  $\omega$ , und das Ausgangsinstrument zeige trägheitsfrei die verstärkte Spannung an. Wenn der Verstärker nur ein sehr enges Frequenzband verstärkt, so kann er einer plötzlichen Änderung der Wechselstromamplitude nicht mehr in beliebig kurzer Zeit folgen, sondern braucht eine endliche Zeit bis zur Einstellung auf den Endwert. Die Einengung des Frequenzbandes zur Unterdrückung des Rauschens vergrößert also die Meßzeit  $t_M$ , und die Größe  $L$  bleibt ungeändert.

Die durch die Enge des Frequenzbandes eintretende Verzögerung läßt sich mit den mathematischen Hilfsmitteln der Nachrichtentechnik sofort übersehen. Danach gilt, daß ein symmetrisches Schmalbandsystem für die Einhüllkurve eines Wechselstromschaltvorganges ebenso wirkt, wie ein Tiefpaß der halben Frequenzbreite auf einen Gleichstromschaltvorgang<sup>1</sup>. Ferner ist die Einschwingzeit  $\tau$  für den Gleichstromschaltvorgang bei einer Frequenzbreite von 0 bis zu einer Grenzfrequenz  $f_G$ :  $\tau = 1/2f_G$ . Ein Verstärker der Bandbreite  $\Delta f$  stellt sich also beim Einschalten eines Wechselstromes in Zeiten der Größenordnung  $1/\Delta f$  auf seinen Endwert ein.

Andererseits wird das Rauschen durch ein schmales Frequenzband des Verstärkers unterdrückt. GISOLF<sup>2</sup> gibt eine Formel für die Frequenzabhängigkeit des Rauschens in einem Halbleiter an, die in unserer Bezeichnung folgendermaßen lautet:

$$\overline{I_{\omega}^2} = I^2 \cdot \frac{\tau}{2\pi n_0 l} \int_0^{\infty} \left( \frac{\sin \frac{\omega \tau}{2}}{\omega \tau / 2} \right)^2 d\omega. \quad (28)$$

Für eine genügend kleine Lichtwechselfrequenz ( $\omega \ll \frac{1}{\tau}$ ) ist das Integral gleich der Bandbreite, also für  $\Delta\omega = 2\pi \Delta f$ :

$$\overline{I_{\omega}^2} = I^2 \frac{\tau \Delta f}{n_0 l}. \quad (29)$$

<sup>1</sup> KUPFMÜLLER, K.: Die Systemtheorie der elektrischen Nachrichtenübertragung, S. 73. Stuttgart 1949.

<sup>4</sup> KUPFMÜLLER, K.: Die Systemtheorie der elektrischen Nachrichtenübertragung, S. 47, Formel 195.

<sup>2</sup> GISOLF, J. H.: Physica, Haag **15**, 825 (1949).



Wir erhalten das Gesamt rauschen durch Integration über alle  $\omega$ ; wegen

$$\int_0^{\infty} \left( \frac{\sin x}{x} \right)^2 dx = \frac{\pi}{2} \quad \text{wird}$$

$$\overline{i_{\text{ges}}^2} = I^2 \cdot \frac{1}{2 n_0 V} \quad (30)$$

in völliger Übereinstimmung mit der auf anderem Wege abgeleiteten Gl. (22) für den Fall der monomolekularen Reaktion ( $c = 2$ ). Das Rauschen wirkt also nur zu einem Bruchteil

$$\left| \frac{\overline{i_{\omega}^2}}{\overline{i_{\text{ges}}^2}} \right| = \left| 2 \tau \Delta f \right|. \quad (31)$$

Um diesen Faktor wird der Schwankungsaus Schlag verkleinert; da aber gleichzeitig  $|t_M|$  im Nenner von (14) erscheint und  $t_M \approx 1/\Delta f$  ist, so bleibt (24) bis auf einen Faktor  $|2|$  bestehen, der unwesentlich ist, da wir in dem Faktor  $c$  ohnehin eine Unsicherheit um einen Faktor  $\sqrt{2}$  mitführen<sup>1</sup>.

Unsere Überlegungen haben gezeigt, daß die Verwendung eines Resonanzverstärkers keine grundsätzliche Verschiebung der Nachweisgrenze eines Lichtwiderstandes bringen kann. Die Unterdrückung des Rauschens wird durch eine Erhöhung der Meßzeiten erkauf t, die erwünscht ist. Bequeme Meßzeiten in der Größenordnung von Sekunden werden erst erreicht bei Bandbreiten der Größenordnung 1 Hz. Aus praktischen Gründen wird man daher den Verstärker mit einem trägen Ausgangsinstrument oder anderen die Meßzeit vergröß ernden Elementen in der Schaltung verbinden.

### 5. Leistungsgrenze eines PbS-Lichtwiderstandes als Zahlenbeispiel.

Am Beispiel eines PbS-Lichtwiderstandes wird im folgenden gezeigt, daß die abgeleiteten Formeln zu den richtigen Größenordnungen führen, und daß die nach EICHHORN und HETTNER<sup>2</sup> zu erwartende Grenze mit einem Lichtwiderstand nicht zu erreichen ist, weil sie durch die Rauschgrenze überdeckt wird.

Gl. (10) gibt die geringste nachweisbare Strahlungsleistung in Quanten je Zeiteinheit an. Die darin auftretende Größe  $n_0$  ist die Zahl der Leitungsträger je Volumeneinheit, für die eine untere Grenze zu suchen ist. Sie kann nicht kleiner sein als der Wert, den man theoretisch für

<sup>1</sup> Eine genauere Diskussion der Möglichkeiten, die noch durch optimalen Verlauf des Übertragungsfaktors innerhalb des Frequenzbandes offen bleiben, würde zeigen, daß unter günstigsten Bedingungen  $\sqrt{2}$  zum Verschwinden gebracht wird.

<sup>2</sup> EICHHORN, G., u. G. HETTNER: Ann. Phys. **3**, 120 (1948).

einen Eigenhalbleiter erhält. Das ist nach einer bekannten Formel aus der quantenmechanischen Theorie:

$$n_0 = \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\Delta E}{2kT}} \quad (32)$$

Setzt man als Bandabstand  $\Delta E$  den Wert ein, der sich aus der Grenzwellenlänge des PbS ( $2,7 \mu$ ) ergibt, und setzt man weiter für  $m$  als untere Grenze die Ruhmasse des freien Elektrons, so erhält man für  $n_0$  etwa  $1,8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ .

Die weiteren Größen in Gl. (10) seien wie folgt angenommen:

Fläche:  $\frac{1}{4} \text{ mm}^2$ , Dicke  $5 \mu$ , Lebensdauer  $2 \cdot 10^{-5} \text{ sec}$ . Mit diesen Zahlenwerten erhält man für eine Strahlung der Grenzwellenlänge  $2,7 \mu$  als nachweisbare Minimalleistung

$$S_{\min} = 4,9 \cdot 10^{-11} \text{ W} \quad (33a)$$

für den monomolekularen bzw.

$$S_{\min} = 3,5 \cdot 10^{-11} \text{ W} \quad (33b)$$

für den bimolekularen Fall. Die eingesetzten Zahlenwerte entsprechen den Verhältnissen bei Zimmertemperatur.

Mit einer PbS-Schicht der angegebenen Dimensionen wurde bei einer Versuchsmessung eine Leistung von  $10^{-9} \text{ W}$  ohne Kühlung der Schicht nachgewiesen. Damit wäre man bis auf einen Faktor  $20 \dots 30$  an die theoretische Nachweisgrenze herangekommen. Eine wesentliche Steigerung dürfte also nicht mehr möglich sein. Abgesehen davon, daß die idealen Verhältnisse nicht zu verwirklichen sind, wird in der Rechnung nicht berücksichtigt, daß 1. Verluste dadurch auftreten, daß ein Teil der Strahlung reflektiert oder durchgelassen wird, und 2. die Strahlung nicht nur aus Quanten der Grenzwellenlänge  $2,7 \mu$  bestand; jedes kürzerwellige Quant erfordert aber, in Watt gerechnet, einen höheren Leistungsaufwand je freigesetztes Elektron.

Der Berechnung der Minimalleistung nach EICHORN und HETTNER<sup>1</sup> liefert demgegenüber unter Verwendung der angegebenen Zahlenwerte

$$S_{\min} = 2,4 \cdot 10^{-14} \text{ W}. \quad (34)$$

Wenn die Grenzwellenlänge zu kürzeren Wellenlängen rückt, wird der Unterschied zwischen den beiden Theorien noch größer.

### 6. Folgerungen aus der Größe des Halbleiterrauschens.

An die vorgetragenen Überlegungen seien noch zwei Bemerkungen angeschlossen, die aus der Theorie wichtige Beziehungen für die physikalischen Grundlagen der Erscheinungen ableiten.

<sup>1</sup> EICHORN, G., u. G. HETTNER: Ann. Phys. **3**, 120 (1948).

Am Anfang haben wir festgestellt, daß das typische, spannungsproportionale Halbleiterrauschen mit dem spannungsunabhängigen „NYQUIST-Rauschen“ in Konkurrenz tritt, das jedem Leiter eigen ist. Wir untersuchen nun, was es bedeutet, wenn NYQUIST-Rauschen und Halbleiterrauschen gerade gleich groß sind. In diesem Falle ist für einen Frequenzbereich  $\Delta f$

$$\frac{4kT}{R} \Delta f = I^2 \frac{\tau}{n_0 V} \Delta f. \quad (35)$$

Links steht die bekannte Formel für das NYQUIST-Rauschen, rechts unser Ausdruck (29). Nun ist  $I^2 \cdot R \cdot \tau$  die Energie, die dem Halbleiter in der Zeit  $\tau$  durch den Strom  $I$  zugeführt wird,  $n_0 V$  die Gesamtzahl der freien Leitungsträger. Gl. (35) besteht also, wenn die von einem Leitungsträger während seiner Lebensdauer aus dem Feld angesammelte Energie im Mittel  $4kT$  beträgt. In einem Frequenzbereich  $\Delta f$  um eine Frequenz  $f \ll \frac{1}{\tau}$  wird also das eigentliche Halbleiterrauschen gegenüber dem NYQUIST-Rauschen überwiegen, wenn das Elektron während seiner Lebensdauer eine Energie gewinnt, die groß gegen  $4kT$  ist.

In der alten Metalltheorie von DRUDE und LORENTZ wird gerade vorausgesetzt, daß ein Elektron zwischen zwei Zusammenstößen nicht eine Energie aus dem Feld aufnimmt, die groß gegen  $kT$  ist. Die alte Theorie, die bei den Metallen wegen der Entartung des Elektronengases versagt, versagt also auch beim Halbleiter, sobald man Spannungen anlegt, die das spannungsproportionale Rauschen groß gegen das NYQUIST-Rauschen werden lassen.

Eine zweite Bemerkung betrifft die Gl. 22). Hier kommt auf der rechten Seite neben einem Zahlenfaktor nur das Produkt  $n_0 V$  vor, das ist die Gesamtzahl der Leitungsträger in dem betrachteten Halbleiter. Man hat also hier die Möglichkeit, die Zahl der Leitungsträger im Halbleiter zu ermitteln. Dies ist bisher nur mit Hilfe des Halleffektes möglich, der insbesondere bei hohen Widerständen des Halbleiters versagt. Im Gegensatz dazu ist die hier vorgeschlagene Methode gerade dann günstig, wenn hohe Widerstände vorliegen, weil dann die Rauschströme relativ groß sind.

### Nachtrag.

Nach Abschluß der vorliegenden Arbeit erhielten wir Kenntnis von einer Arbeit von MOSS<sup>1</sup>, die sich mit den Leistungsgrenzen von PbS- und PbTe-Lichtwiderständen befaßt. Diese Arbeit berechnet die Stromschwankungen, die durch Schwankungen in der Temperaturstrahlung der Umgebung entstehen. Solche Schwankungen bewirken Schwankungen der vor sich gehenden photoelektrischen Prozesse. Unser allgemeinerer Ansatz (6) umfaßt dagegen alle Prozesse, durch die Elektronen

<sup>1</sup> MOSS, T. S.: J. opt. Soc. Amer. **40**, 603 (1950).

befreit werden können, also neben den photoelektrischen Prozessen insbesondere auch die Befreiung von Elektronen durch die thermische Energie der Gitterschwingungen (Schallquanten), die im allgemeinen sehr viel zahlreicher sind und auch größere Schwankungen hervorrufen als die photoelektrischen Prozesse. Der Unterschied macht für das Beispiel des PbS bei Zimmertemperatur etwa drei Zehnerpotenzen aus, wie oben berechnet [vgl. oben (33) und (34)]; die Grenze (34) stimmt mit der von Moss berechneten größenordnungsnaßig überein, der Unterschied entsteht durch die etwas verschieden angenommenen Zahlenwerte für die Grenzwellenlänge des PbS. Für das in der Arbeit von Moss<sup>1</sup> vorwiegend behandelte Beispiel eines gekühlten Halbleiters in einer ungekühlten Umgebung ist die dort verwendete Theorie vollkommen zutreffend, weil im gekühlten Halbleiter die thermische Gitterbewegung eingefroren ist. Dagegen wird diese die Verbesserung der Leistungsgrenze zunichte machen, die nach Moss durch die Verschiebung der Grenzwellenlänge nach kürzeren Wellen beim Erwärmen des Halbleiters erwartet werden sollte. Tatsächlich widerspricht es unseres Wissens der Erfahrung, daß die Empfindlichkeitsgrenze des kalten Lichtwiderstandes ungünstiger sein sollte als die eines ungekühlten, eine Folgerung, die auch in der genannten Arbeit selbst als eine nur theoretische bezeichnet wird.

*Frankfurt a. M., Physikalisches Institut der Universität.*



## Einzelstreuung von Molekülen in einem Gas mit Maxwell-Verteilung.

Von

J. W. HIBY und M. PAHL.

Mit 8 Figuren im Text.

(Eingegangen am 8. Februar 1951.)

Für die Einzelstreuung eines Molekularstrahles in einem Gase gleichen Molekulargewichtes wird eine Näherungsgleichung abgeleitet. Die Moleküle des Strahles und die des Gases haben die zur gleichen Temperatur gehörende MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilung; es wird klassisch im Modell starrelastischer Kugeln gerechnet. Die Funktion der Richtungsverteilung steht mit früheren Messungen von KNAUER und von ZABEL in guter Übereinstimmung. Der gemessene Anstieg bei kleinen Streuwinkeln wird demnach in erster Linie durch die thermische Bewegung der Streuzentren verursacht; ein gewisser Mehrbetrag ist auf VAN DER WAALSSche Kräfte und wellenmechanische Wechselwirkung zurückzuführen.

### Einleitung.

Bei einer Untersuchung über die Strömung eines Gases unter niedrigen Drucken, die an anderer Stelle veröffentlicht wird<sup>1</sup>, ergab sich das folgende Problem. In einer Röhre stößt ein Gasmolekül nicht nur gegen die Wandung, sondern erleidet gelegentlich auch Zusammenstöße im Gasraum mit anderen, gleichartigen Molekülen, die MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilung besitzen. Wie ist nun nach einem Zweierstoß — bei gegebener Stoßrichtung des einen Teilchens — die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Richtungen beider Stoßpartner nach dem Stoß?

Wir geben zunächst einen Überblick über die verschiedenen Fälle von Einzelstreuungen, die bisher rechnerisch behandelt worden sind. Betrachtet man einen einzelnen Zweierstoß, dann ergibt sich folgende allgemeine Aussage: Die Impulse der beiden Stoßpartner nach dem Stoß, gemessen in einem mit ihrem gemeinsamen Schwerpunkt bewegten System, liegen im Impulsraum auf einer im Ursprung zentrierten Kugelfläche. Dies ergibt sich aus Impuls- und Energiesatz, also unabhängig von der Art der Wechselwirkungskräfte zwischen den Teilchen. Es ist deshalb im allgemeinen günstig, den Streuvorgang im Schwerpunktsystem zu beschreiben. Um die Wahrscheinlichkeitsverteilung auf der oben genannten „Impulskugel“ zu berechnen und daraus durch

<sup>1</sup> HIBY, J. W., u. M. PAHL: Die molekulare Gasströmung unter Berücksichtigung von Zweierstößen. Erscheint in Z. Naturforschg.

Transformation in das ruhende Koordinatensystem die eigentliche Winkelverteilung der gestreuten Teilchen zu gewinnen, benötigt man jedoch eine spezielle Angabe über die Abstandsfunktion der Wechselwirkungskraft; ferner muß das Massenverhältnis der beiden Stoßpartner bekannt sein. Besonders einfach sind die Verhältnisse beim Modell starrelastischer Kugeln, das für die Streuung von neutralen Molekülen oder Neutronen mit guter Näherung verwendbar ist; in diesem Fall liegt nämlich die Wahrscheinlichkeit der Streurichtungen, also der Richtungen beider Teilchen nach dem Stoß, im Schwerpunktsystem isotrop verteilt. Rechnet man jedoch mit Zentren, die durch beliebige, fernwirkende Zentralkräfte aufeinander wirken, dann gelangt man zu anderen Streufunktionen, bei denen die kleinen Streuwinkel besonders häufig auftreten; für die Streuung eines geladenen Teilchens im COULOMB-Feld ergibt sich z.B. das Streugesetz von RUTHERFORD. Dieses gilt für den speziellen Fall, daß die Masse des streuenden Zentrums groß ist gegen die des stoßenden Teilchens, es wurde von DARWIN für den Fall beliebigen Massenverhältnisses erweitert. — Schließlich kann man den Streuvorgang auch als Beugung von Materiewellen beschreiben; die quantenmechanischen Rechnungen von MOTT sowie von MASSEY und MOHR führen — vor allem bei Zusammenstößen gleichartiger Teilchen — zu Abweichungen gegenüber der klassischen Streuverteilung<sup>1</sup>.

Bei der Einzelstreuung vieler Teilchen ergibt sich eine Überlagerung der elementaren Streuvorgänge. Die für den einzelnen Stoß abgeleitete Streufunktion bleibt bei der Superposition nur dann unverändert erhalten, wenn für alle Stöße ein gemeinsames Schwerpunktsystem besteht. Dies ist gleichbedeutend mit der Bedingung, daß die beiden, aneinander gestreuten Teilchenscharen jeweils gleiche Richtungen und Geschwindigkeiten haben. Experimentell wurde dies stets dadurch verwirklicht, daß geschwindigkeitshomogene, schnelle Teilchen an wesentlich langsameren gestreut wurden, z.B. leichte Teilchen an schweren, die als ruhend betrachtet werden können, oder Kanalstrahlionen an thermischen Molekülen. Man könnte auch zwei gekreuzte, geschwindigkeitshomogene Molekularstrahlen aneinander streuen. Dies ist bisher jedoch nur mit nicht homogenen Strahlen durchgeführt worden, so daß aus solchen Messungen auch nicht Rückschlüsse auf die Winkelverteilung des einzelnen Streuvorganges gezogen werden konnten, sondern nur auf die Stoßzahl und damit den mittleren Wirkungsquerschnitt der Teilchen.

Die vorliegende Arbeit behandelt nun den Fall, daß Molekularstrahl und Streueras thermische Geschwindigkeitsverteilung haben. Der einzelne Stoß kann mit dem Modell elastischer Kugeln beschrieben werden, und es entsteht die rein mathematische Aufgabe, unter Berücksichtigung

<sup>1</sup> Vgl. WENTZEL, G.: Handbuch der Physik, Bd. XXIV/1. — RÜCHARDT, E.: Handbuch der Physik, Bd. XXII/2, 2. Aufl., S. 152.

der beiden MAXWELL-Verteilungen über die Streuwahrscheinlichkeiten aller Stöße zu integrieren. Die Streufunktion, die wir ableiten, beantwortet die eingangs genannte Fragestellung; sie hat in unserer Untersuchung über Gasströmungen Verwendung gefunden. Da sie auch für manche anderen, molekularkinetischen Probleme von Interesse sein dürfte, scheint uns eine ausführliche Veröffentlichung gerechtfertigt. Die Streuformel vermag z.B., wie am Schluß gezeigt wird, die bisher vorliegenden Streuungsmessungen in Gasen gut wiederzugeben.

### *Ableitung der Streufunktion.*

Bei der Streuung eines Molekularstrahles im gleichartigen Gas kann man nach einem Stoß die beiden Partner nicht unterscheiden. Eine der experimentellen Prüfung zugängliche Streuverteilung muß deshalb nicht nur die gestreuten Strahlmoleküle, sondern auch die (ursprünglich isotrop verteilten) Moleküle des Streugases umfassen. Bezieht man diese Streufunktion auf einen einzelnen Stoß, dann ergibt sie sich als dimensionslose Wahrscheinlichkeitsverteilung  $W(\vartheta)$ . Sie besteht zunächst aus der Verteilung  $W_I(\vartheta)$  der beiden Stoßpartner:  $W_I(\vartheta) d\omega$  ist die Wahrscheinlichkeit, daß nach einem Stoß einer der beiden Stoßpartner in die Richtung  $\vartheta$  (Polwinkel) in den räumlichen Winkel  $d\omega$  gestreut wird. (Das Azimut  $\varphi$  geht wegen Rotationssymmetrie in die Streufunktion nicht ein.) Ferner tritt noch eine Verteilung  $W_{II}(\vartheta)$  hinzu, die berücksichtigt, daß diejenigen Teilchen des Streugases, die in Richtung  $\vartheta$  fliegen, im Falle eines Stoßes abgelenkt werden und damit eine Abweichung von der ursprünglich isotropen Richtungsverteilung der Streugasmoleküle verursachen:  $W_{II}(\vartheta) d\omega$  ist die Wahrscheinlichkeit, daß bei einem Stoß das betroffene Streugasteilchen *vor* dem Stoß in der betrachteten Richtung  $\vartheta$  im räumlichen Winkel  $d\omega$  fliegt und infolgedessen aus dieser Richtung abgelenkt wird.  $W(\vartheta)$  ergibt sich somit als die Differenz

$$W(\vartheta) = W_I(\vartheta) - W_{II}(\vartheta), \quad (1)$$

(nicht etwa als Produkt, da ja nicht gleichzeitiges Eintreffen der beiden unabhängigen Ereignisse erwartet wird).  $W(\vartheta) d\omega$  ist die auf einen Zweierstoß bezogene Wahrscheinlichkeit, daß in Richtung  $\vartheta$  im Winkel  $d\omega$  ein zusätzliches Teilchen fliegt [bzw., falls  $W(\vartheta)$  negativ, ein Teilchen fehlt]; dabei wird nicht gefragt, ob dieses Teilchen aus dem Molekularstrahl oder dem Streugas stammt.

*Ableitung von  $W_I(\vartheta)$ .* — Ein Strahl von Gasmolekülen fliege mit einheitlicher Geschwindigkeit  $u$  in Richtung der positiven  $x$ -Achse durch ein Volumelement  $d\tau$ ; in diesem befinden sich Moleküle der gleichen Art, deren Geschwindigkeiten  $v$  isotrop nach MAXWELL verteilt sind.

Wir wollen den Streuvorgang zunächst in einem mit der Geschwindigkeit  $u$  *bewegten* System beschreiben, in dem die Strahlteilchen ruhen und die anderen Teilchen die mit gestrichelten Vektoren  $v'$  bezeichneten Relativgeschwindigkeiten haben. Ferner sollen Geschwindigkeiten *vor* und *nach* einem Stoß durch den Index 1 bzw. 2 unterschieden werden.

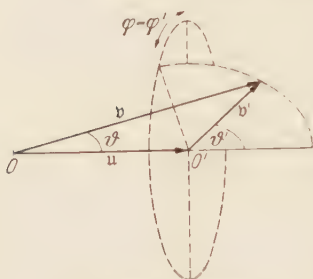


Fig. 1. Polarkoordinaten im Geschwindigkeitsraum.

Der Index 1 soll auch für Teilchen gelten, die  $d\tau$  ohne Zusammenstoß durchfliegen. Alle Geschwindigkeiten werden im *Geschwindigkeitsraum* in einem mit der Polrichtung ( $\vartheta = 0$ ) nach  $u$  orientierten Polarkoordinatensystem ( $\vartheta, \varphi, v$ ) mit dem Ursprung 0 dargestellt (Fig. 1). Eine Transformation auf die Koordinaten  $\vartheta', \varphi', v'$  der Relativgeschwindigkeiten erhält man dann einfach, indem man den Ursprung von 0 um den Vektor  $u$  nach  $O'$  verschiebt.

Es sei  $n \cdot d\tau$  die Zahl der *Strahlmoleküle* in  $d\tau$ ,  $\lambda$  die mittlere freie Weglänge der Streugasmoleküle im Gasraum. Denkt man sich zunächst die Streugasmoleküle ruhend, dann wäre die mittlere Weglänge um  $\frac{1}{2}$  vergrößert, und die Zahl der Stöße je sec der Strahlteilchen gegen andere Moleküle in  $d\tau$  wäre

$$Z \cdot d\tau = \frac{u}{\frac{1}{2}\lambda} n d\tau. \quad (2a)$$

Die bei thermischer Geschwindigkeitsverteilung der Streugasmoleküle gültige Stoßzahl der Strahlteilchen in  $d\tau$  ergibt sich sodann, indem man statt  $u$  die mittlere Relativgeschwindigkeit  $\bar{v}_1$  einsetzt

$$Z d\tau = \frac{\bar{v}_1}{\frac{1}{2}\lambda} n d\tau. \quad (2)$$

$\bar{v}_1 = f(u)$  errechnet sich aus der Gleichung (vgl. z.B. Handbuch der Physik, Bd. IX, „Theorien der Wärme“, S. 395)

$$\bar{v}_1 = \frac{32}{\pi^2} \left( \int_0^u \frac{3v^2 + v^3}{3v} v^2 e^{-\beta^2 v^2} dv + \int_u^\infty \frac{3v^2 + u^2}{3v} v^2 e^{-\beta^2 v^2} dv \right). \quad (3a)$$

Nach Durchführung der Integration gelangt man zu

$$\bar{v}_1 = \frac{1 + 2\beta^2 u^2}{2\beta^2 u} \Phi(\beta u) + \frac{\bar{v}}{2} e^{-\beta^2 u^2}; \quad (3)$$

dabei ist  $\beta = \frac{1}{\sqrt{2}\lambda}$ ,  $\Phi$  = Fehlerintegral,  $\bar{v}$  = mittlere Geschwindigkeit der Streugasmoleküle.



Für die im bewegten System nicht mehr isotrop verteilten Geschwindigkeiten der Streugasmoleküle

$$v'_1 = v_1 - u_1 \quad (4)$$

lautet die MAXWELL-Verteilung

$$W(v'_1) d\tau_{v'_1} = A \cdot e^{-\beta^2 (v'_1 + u)^2} d\tau_{v'_1}, \quad (5)$$

mit

$$A = \left(\frac{2}{\pi}\right)^3, \quad d\tau_{v'_1} = \text{Elementarzelle im Geschwindigkeitsraum.}$$

Die Zahl der Stöße je sec in  $d\tau$  zwischen Strahlteilchen und Teilchen der Geschwindigkeitszelle  $d\tau_{v'_1}$  lautet

$$Z(v'_1) d\tau_{v'_1} d\tau = \frac{n \cdot v'_1}{2\lambda} d\tau \cdot W(v'_1) d\tau_{v'_1} = \frac{n v'_1}{2\lambda} d\tau \cdot A e^{-\beta^2 (v'_1 + u)^2} d\tau_{v'_1}; \quad (6)$$

dies ergibt sich wie Gl. (2), nur ist die Zahl der Streugasmoleküle hier um den Faktor  $W(v'_1) d\tau_{v'_1}$  kleiner.

Einem Zusammenstoß zwischen einem Teilchen des Streugases und einem Strahlteilchen entspricht im bewegten System ein Stoß mit der Geschwindigkeit  $v'_1$  gegen ein ruhendes Teilchen; somit liegen nach dem Stoß, wie MAXWELL abgeleitet hat, im Geschwindigkeitsraum die Geschwindigkeiten  $v'_2$  und  $u'_2$  der beiden Stoßpartner auf der den Ursprung berührenden Kugel mit dem Durchmesser  $v'_1$ , und zwar verteilen sie sich auf der Oberfläche dieser Kugel mit gleichmäßiger Wahrscheinlichkeit. ( $v'_2$  und  $u'_2$  stehen jeweils senkrecht aufeinander, da wegen der Impulserhaltung  $v'_2 + u'_2 = v'_1$  sein muß.) Es gilt demnach, wenn der Winkel zwischen  $v'_1$  und einer Flugrichtung nach dem Stoß mit  $\theta$  bezeichnet wird (Fig. 2):

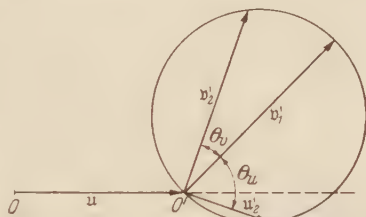


Fig. 2. Zu  $v'_1$  gehörende „Streukugel“ im Geschwindigkeitsraum als Ort der Geschwindigkeiten der Stoßpartner nach dem Stoß.

$$u'_2 = v'_1 \cdot \cos \theta_u, \quad v'_2 = v'_1 \cdot \cos \theta_v. \quad (7)$$

Da  $u'_2$  und  $v'_2$  sich in ihrer Wahrscheinlichkeitsverteilung nicht voneinander unterscheiden, braucht man demnach nur die Verteilung von  $v'_2$  allein zu berechnen und doppelt zu nehmen.

Unser Weg ist nun folgender: Wir berechnen die Wahrscheinlichkeit, daß nach einem Stoß einer der beiden Stoßpartner in einer beliebigen Geschwindigkeitszelle  $d\tau_{v'_1}$  angetroffen wird. Die so erhaltene Geschwindigkeitsverteilung  $W'_1(v'_2)$  wird ins ruhende System transformiert



beteiligt sind):

$$S(v'_2) d\tau_{v'_2} d\tau = 2 \cdot d\tau \iint_F Z(v'_1) \cdot \frac{df'_2 \cdot dv'_2}{\cos \Theta \cdot v_1'^2 \pi} dF. \quad (8)$$

Mit  $df'_2 \cdot dv'_2 = d\tau_{v'_2}$  und Einsetzen von (6) und (7) ergibt sich

$$S(v'_2) d\tau_{v'_2} d\tau = \frac{1}{\pi \lambda v_2} \frac{2nA}{v_2} d\tau_{v'_2} d\tau \iint_F e^{-\beta^2 v_1'^2} dF. \quad (9)$$

Das Flächenintegral läßt sich in ebenen Polarkoordinaten  $(\varrho, \psi)$  ausdrücken; dabei ist  $\varrho$  der Abstand vom Fußpunkt  $L$  des Lotes von  $o$  auf  $F$  (Fig. 3),  $\psi$  der Zentriwinkel bei  $L$ :

$$\iint_F dF = \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^\infty \varrho d\varrho. \quad (10)$$

Einsetzen von

$$v_1'^2 = \varrho^2 + (v'_2 + u \cdot \cos \theta'_2)^2 \quad (11)$$

(vgl. Fig. 3) in (9) bzw. (10) ergibt

$$S(v'_2) d\tau_{v'_2} d\tau = \frac{1}{\pi \lambda v_2} \frac{2nA}{v_2} d\tau_{v'_2} d\tau \int_0^\infty \varrho \cdot e^{-\beta^2 (\varrho^2 + (v'_2 + u \cos \theta'_2)^2)} d\varrho \cdot \int_0^{2\pi} d\psi \quad (12)$$

und, da

$$\int_0^\infty \varrho \cdot e^{-\beta^2 \varrho^2} d\varrho = \frac{1}{2\beta^2} = \frac{\pi v_2^2}{8},$$

$$S(v'_2) d\tau_{v'_2} d\tau = \frac{2}{\pi^2 \bar{v} \lambda v_2} \frac{2nA}{v_2} e^{-\beta^2 (v'_2 + u \cos \theta'_2)^2} d\tau_{v'_2} d\tau. \quad (13)$$

Dividiert man durch die Stoßzahl je sec in  $d\tau$ , Gl. (2), dann erhält man den dimensionslosen Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit, daß im Mittel nach einem Stoß aus beliebiger Richtung ein Stoßpartner in der Geschwindigkeitszelle  $d\tau_{v'_2}$  angetroffen wird:

$$W_1(v'_2) d\tau_{v'_2} = \frac{4}{\pi^2 \bar{v} v_1} \frac{1}{v'_2} e^{-\beta^2 (v'_2 + u \cos \theta'_2)^2} d\tau_{v'_2}. \quad (14)$$

Mit Benutzung der folgenden, aus Fig. 5 ersichtlichen Beziehungen kann (14) ins ruhende System transformiert werden:

$$v_2'^2 = v_2^2 + u^2 - 2v_2 \cdot u \cdot \cos \vartheta_2, \quad (15)$$

$$v_2^2 = v_2'^2 + u^2 + 2v_2' \cdot u \cdot \cos \vartheta_2', \quad (16)$$

$$\frac{\sin \vartheta_2'}{\sin \vartheta_2} = \frac{v_2}{v_2'}. \quad (17)$$

Die erhaltene Geschwindigkeitsverteilung  $W_1(v_2)$  ist noch zu integrieren über das Volumen des räumlichen Winkелеlementes  $d\omega$  und ergibt die

gesuchte Richtungsverteilung

$$W_I(\vartheta_2) = \frac{4}{\pi^2 \bar{v} \bar{v}_1} \int_0^\infty \frac{v_2^2}{|v_2^2 - 2u \cos \vartheta_2 v_2 + u^2|} e^{-\beta^2 \frac{(v_2^2 - u \cos \vartheta_2 v_2)^2}{v_2^2 - 2u \cos \vartheta_2 v_2 + u^2}} dv_2. \quad (18)$$

$W_I(\vartheta_2) d\omega$  ist die Wahrscheinlichkeit, daß nach einem Stoß ein Stoßpartner in die Richtung  $\vartheta_2$  ( $q_2$  beliebig) in den räumlichen Winkel  $d\omega$  gestreut wird.

Die Integration gelingt verhältnismäßig einfach auf graphischem Wege. Schreibt man den Ausdruck nämlich

$$W_I(\vartheta_2) = \frac{4}{\pi^2 \bar{v} \bar{v}_1} \int_0^\infty \frac{v_2^2}{v_2'} e^{-\beta^2 (v_2' + u \cos \vartheta_2')^2} dv_2', \quad (18a)$$

dann sieht man, daß für einen beliebigen Punkt  $P_2$  des Geschwindigkeitsraumes die Größen  $v_2$ ,  $v_2'$  und  $(v_2' + u \cos \vartheta_2')$  leicht aus einer Konstruktion nach Fig. 5 entnommen werden können. Man ermittelt so den Integranden für eine Schar von Punkten jeweils in einer festen Richtung  $\vartheta_2$ ; graphische Integration ergibt den Funktionswert für diese Richtung.

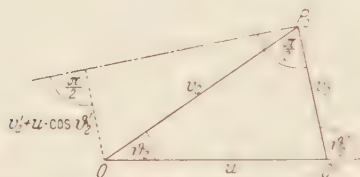


Fig. 5. Schnitt durch Geschwindigkeitsraum in der Ebene  $\varphi = \varphi' = 0$ .

Die Ableitung von  $W_{II}(\vartheta)$  ist einfacher. Es wird jetzt nach Teilchen gefragt, die vor dem Stoß die Geschwindigkeit  $v_2$  haben; der Index

„2“ bezieht sich also jetzt auf Teilchen vor dem Stoß. Die Zahl der Stöße in  $d\tau$  je sec. an denen Teilchen der Zelle  $d\tau_1$  beteiligt sind, entnimmt man aus (6) (mit  $v_2$  statt  $v_1$ ). Division durch die Stoßzahl (2) ergibt entsprechend (14) die auf einen Stoß bezogene Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$W_{II}(\vartheta_2) = \frac{8}{\pi^3 \bar{v}^3 \bar{v}_1} \int_0^\infty \frac{v_2^2}{v_2'} |v_2^2 - 2u \cos \vartheta_2 v_2 + u^2| e^{-\beta^2 v_2^2} dv_2, \quad (19)$$

oder

$$W_{II}(\vartheta_2) = \frac{8}{\pi^3 \bar{v}^3 \bar{v}_1} \int_0^\infty v_2^2 \cdot v_2' \cdot e^{-\beta^2 v_2^2} dv_2. \quad (19a)$$

$W_{II}(\vartheta_2) d\omega$  ist die Wahrscheinlichkeit, daß bei einem beliebigen Stoß eines Strahlteilchens der Stoßpartner aus der Richtung  $\vartheta_2$  ( $q_2$  beliebig) innerhalb des räumlichen Winkels  $d\omega$  kommt. (19a) eignet sich ähnlich



wie (18a) für eine graphische Integration. — Für den Sonderfall  $\vartheta_2 = 0$  geht (19) über in den einfacheren und analytisch integrierbaren Ausdruck

$$W_{II}(\vartheta_2=0) = \frac{8}{\pi^3 \bar{v}^3 \bar{v}_1} \int_0^\infty v_2^2 \cdot |v_2 - u| \cdot e^{-\beta^2 v_2^2} dv_2. \quad (20)$$

(Der Absolutbetrag der Relativgeschwindigkeit muß eingesetzt werden, da es bei der Stoßwahrscheinlichkeit nicht darauf ankommt, ob das Strahlteilchen den Stoßpartner einholt oder umgekehrt.) Die Integration liefert

$$W_{II}(\vartheta_2=0) = \frac{1}{\pi \bar{v}_1} \left[ \frac{u}{2} \Phi(\beta u) + \frac{\bar{v}}{2} e^{-\beta^2 u^2} - \frac{\bar{v}}{4} - \frac{u}{4} \right]. \quad (21)$$

Für  $\vartheta_2 = \pi$  erhält man aus (19):

$$W_{II}(\vartheta_2=\pi) = \frac{\bar{v} + u}{4\pi \bar{v}_1}. \quad (22)$$

Die Wahrscheinlichkeit  $W_I(\vartheta) d\omega$ , daß ein Stoßpartner in die Richtung  $\vartheta$  gestreut wird, abzüglich der Wahrscheinlichkeit  $W_{II}(\vartheta) d\omega$ , daß ein Gasteilchen aus dieser Richtung abgelenkt wird, ergibt die Streuverteilung  $W(\vartheta) d\omega$  für eine feste Strahlgeschwindigkeit  $u$ .

*Mittelung über die Geschwindigkeitsverteilung im Strahl.* — Bisher haben wir mit einem festen Wert für  $u$  gerechnet. Um die MAXWELL-Verteilung im Molekularstrahl zu berücksichtigen, kann man den gesamten Geschwindigkeitsbereich  $0 \leq u \leq \infty$  in  $m$  Teilbereiche  $\Delta_v u$  unterteilen, deren jeder  $1/m$  aller Teilchen umfaßt. Es wird nun erst für die arithmetisch mittlere Geschwindigkeit  $\bar{u}_v$  jedes Teilbereiches die Streuverteilung  $W_v(\vartheta)$  ermittelt und hieraus zuletzt die endgültige Streuverteilung  $\bar{W}(\vartheta)$  durch Mittelung gewonnen; dabei ist  $W_v(\vartheta)$  jeweils mit dem Gewicht  $\bar{u}_v$  einzusetzen, da ja die Stoßwahrscheinlichkeit proportional  $u$  ist.

Wir können schon mit  $m = 3$  eine gute Näherung erwarten; es zeigt sich nämlich, daß die so ermittelten Funktionswerte nur sehr wenig von jenen abweichen, die für homogene Strahlgeschwindigkeit  $u = \bar{v}$  gelten würden. Die oberen Grenzen für 3 Bereiche errechnen sich zu  $u = 0,78 \cdot \bar{v}$ ,  $1,15 \cdot \bar{v}$  und  $\infty$ , die arithmetisch mittleren Geschwindigkeiten der Teilbereiche zu  $0,547 \cdot \bar{v}$ ,  $0,965 \cdot \bar{v}$  und  $1,49 \cdot \bar{v}$  (Fig. 6).  $W_v(\vartheta)$

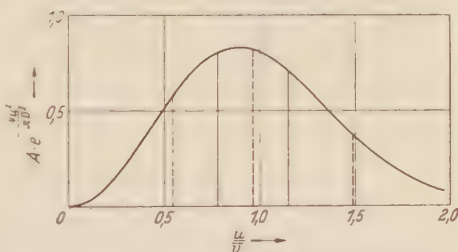


Fig. 6. MAXWELL-Verteilung  $f(u/\bar{v})$  der Strahlmoleküle; Einteilung in 3 Bereiche.

wurde deshalb für die Geschwindigkeiten  $u = \frac{\bar{u}}{2} = \frac{\bar{v}}{2}$ ,  $u = \bar{v}$  und  $u = \frac{3\bar{v}}{2}$  graphisch ermittelt<sup>1</sup>. Die Konstante  $\bar{v}_1$  gewinnt man für diese 3 Fälle aus (3) zu  $\bar{v}_1 = 1,103 \cdot \bar{v}$  bzw.  $1,378 \cdot \bar{v}$  bzw.  $1,761 \cdot \bar{v}$ . (Innerhalb einer Teilchenmenge mit MAXWELLScher Geschwindigkeitsverteilung gilt bekanntlich als Mittelwert aller Relativgeschwindigkeiten  $\bar{v}_1 = \sqrt{2} \cdot \bar{v} = 1,414 \cdot \bar{v}$ .) Die Ergebnisse zeigen Tabelle 1 und Fig. 7.

Tabelle 1. Graphisch ermittelte Werte für  $\bar{W}(\vartheta) = \bar{W}_I - \bar{W}_{II}$ , gemittelt über die Geschwindigkeitsverteilung im Molekularstrahl.

$\vartheta$	$\bar{W}_I(\vartheta)$	$\bar{W}_{II}(\vartheta)$	$\bar{W}(\vartheta)$
0°	$\infty$	0,0252	$\infty$
1°	1,105	0,025	1,080
5°	0,788	0,026	0,762
10°	0,6276	0,0270	0,6006
45°	0,2941	0,0516	0,2425
90°	0,1106	0,0830	0,0276
135°	0,0546	0,1041	-0,0495
180°	0,0450	0,1110	-0,0660

Wir benötigen nun eine Näherungsgleichung zur Beschreibung des Funktionsverlaufes von  $\bar{W}(\vartheta)$ . Für eine vielgliedrige Interpolationsgleichung, die durch alle graphisch ermittelten Funktionswerte exakt erfüllt wird, dürfte kein Bedürfnis vorliegen. Eine einfache, empirische Gleichung, in deren Kurve sich alle Werte befriedigend einfügen, lautet

$$\bar{W}(\vartheta) = -0,291 \cdot \ln \sin \frac{\vartheta}{2} - 0,066. \quad (23)$$

Sie ist in Fig. 7 als ausgezogene Kurve eingetragen. Daß der Funktionswert für  $\vartheta \rightarrow 0$  logarithmisch gegen Unendlich streben muß, kann man aus einer Diskussion des Integrals (18) bei dieser singulären Richtung entnehmen. Die Konstante 0,291 wurde durch die Bedingung bestimmt, daß das Integral  $\iint \bar{W}(\vartheta) d\omega = 1$  sein muß.

Die Streufunktion Gl. (23) läßt sich auch in eine andere Form umwandeln, die für manche Anwendungen günstiger sein kann:

$$\bar{W}(\vartheta) = -0,146 \cdot \ln(1 - \cos \vartheta) + 0,035. \quad (23a)$$

Die Richtungsverteilung der Stromintensität, die wir für Streuung an Molekülen thermischer Geschwindigkeitsverteilung errechnet haben,

<sup>1</sup> Wir danken Frl. G. LAUNGER für die sorgfältige Durchführung der graphischen Integration.

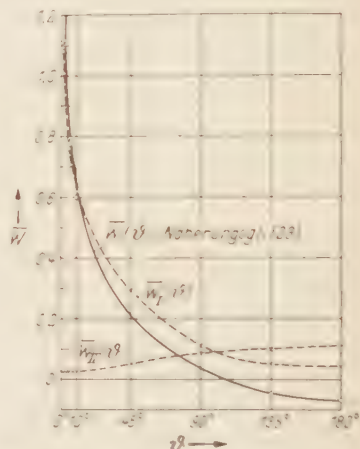


Fig. 7. Streufunktion  $\bar{W}(\vartheta) = \bar{W}_I - \bar{W}_{II}$ .  $\times \cdots \times$  errechnete Funktionswerte für  $\bar{W}_I$  bzw.  $\bar{W}_{II}$ .  $\cdots$  errechnete Funktionswert für  $\bar{W}$ . — Näherungsfunktion Gl. (23) für  $\bar{W}$ .

ist also völlig verschieden von derjenigen bei der Streuung an ruhenden Molekülen. Die Streufunktion hat bei  $\vartheta = 0$  eine Unendlichkeitsstelle, die durch Häufung (im mit  $n$  bewegten System) sowohl von streifenden, als auch von zentralen Zusammenstößen mit Streugasteilchen aus allen Richtungen entsteht; die Intensität bleibt natürlich endlich, da das Integral über die singuläre Richtung hinweg konvergiert. Bei Winkeln oberhalb etwa  $100^\circ$  wird die Streuintensität negativ; dies liegt daran, daß die Molekularstrahlteilchen bevorzugt mit entgegenlaufenden Streugasmolekülen zusammenstoßen, sie also aus diesen Richtungen ablenken.

### Gesonderte Streuverteilung der Molekularstrahlteilchen.

Die Funktion  $\overline{W}_1(\vartheta)$  erlaubt für jede Richtung mit gleicher Wahrscheinlichkeit die beiden Partner eines Zweierstoßes. Interessiert man sich nur für die Streufunktion der Molekularstrahlteilchen allein, ohne die der Streugasmoleküle, so gibt  $\frac{1}{2} \overline{W}_1(\vartheta) d\omega$  die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß ein Teilchen des Strahles nach einem Stoß in der Richtung  $\vartheta$  ( $q$  beliebig) innerhalb des räumlichen Winkels  $d\omega$  angetroffen wird. Als empirische Näherung für die Funktion  $\overline{W}_1(\vartheta)$  können dienen

$$\overline{W}_1(\vartheta) = -0,228 \cdot \ln \sin \frac{\vartheta}{2} + 0,045 \quad (24)$$

bzw.

$$\overline{W}_1(\vartheta) = -0,114 \cdot \ln (1 - \cos \vartheta) + 0,124. \quad (24a)$$

Diese Funktion ergibt, im Gegensatz zu [23], positive Werte für die Rückwärtsstreuung; vgl. Fig. 7.

### Kontrollrechnungen.

Zur Kontrolle unserer Rechnungen, soweit sie analytisch durchgeführt wurden, kann man im bewegten System die Streuwahrscheinlichkeit [14] über den gesamten Geschwindigkeitsraum integrieren:

$$\iiint \overline{W}_1(v'_2) d\tau_{v'_2} = \frac{1}{\pi^2 \bar{v} \bar{v}_1} \int_{-1}^1 d \cos \vartheta_2 \int_0^\infty v'_2 dv'_2 \int_0^{2\pi} d\varphi'_2. \quad (25)$$

Das Ergebnis ist

$$\iiint \overline{W}_1(v'_2) d\tau_{v'_2} = \frac{2}{\bar{v}_1} \left[ \frac{1 + 2\beta^2 u^2}{2\beta^2 u} \Phi(\beta u) + \frac{\bar{v}}{2} e^{-\beta^2 u^2} \right] = 2. \quad (26)$$

Für  $\bar{v}_1$  wurde der Wert aus [13] eingesetzt. Das Ergebnis = 2 gibt richtig an, daß 2 Stoßpartner irgendwohin gestreut werden. Entsprechend liefert die Integration über  $\overline{W}_{II}(v'_2)$  das Ergebnis = 1: Am Stoß ist 1 Teilchen des Streugases beteiligt.

Ein Urteil über die Genauigkeit der graphisch ermittelten Funktionswerte (Tabelle 1) erhält man, indem man die Integrale  $\iint W_I(\vartheta) d\omega$  und  $\iint W_{II}(\vartheta) d\omega$  über alle Richtungen des Geschwindigkeitsraumes, also

$$2\pi \int_0^\pi W_I(\vartheta) \sin \vartheta d\vartheta \quad \text{bzw.} \quad 2\pi \int_0^\pi W_{II}(\vartheta) \sin \vartheta d\vartheta$$

graphisch berechnet; auch hier ist das Ergebnis 2 bzw. 1 zu erwarten. In unserem Fall ergaben sich Abweichungen von weniger als 3%. Die in

Tabelle 1 aufgeführten Werte sind noch dadurch verbessert, daß jeder Funktionsverlauf durch Multiplikation mit einem Korrekturfaktor auf richtiges Ergebnis des Integrals normiert wurde.

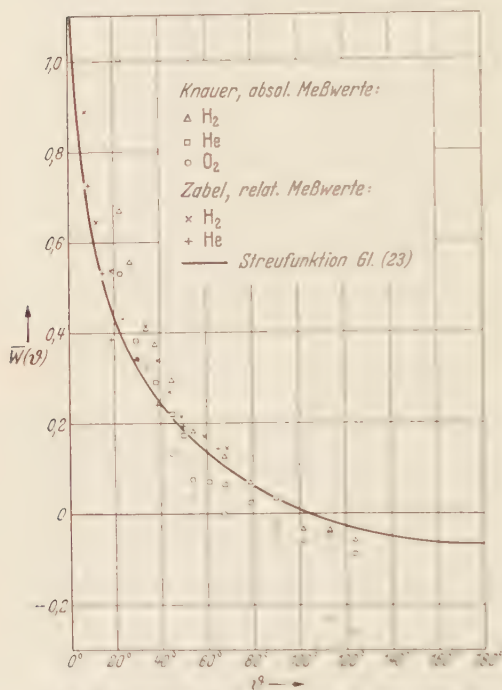


Fig. 8. Gemessene Streuintensitäten in Abhängigkeit vom Streuwinkel  $\vartheta$ .

#### Vergleich mit vorliegenden Messungen. Diskussion.

Messungen der Streuung von Molekularstrahlen im gleichartigen Gas wurden von KNAUER<sup>1</sup> und von ZABEL<sup>2</sup> durchgeführt. In Fig. 8 sind ihre Ergebnisse im Vergleich mit unserer Streufunktion Gl. (23) eingetragen. KNAUER berechnet die mittlere freie Weglänge aus der gemessenen Schwächung des Primärstrahles. Dies muß jedoch für das starre-elastische Kugelmodell zu kleine Werte für  $\lambda$  ergeben, da an der gemessenen Schwächung

auch Kleinwinkelstreuungen beteiligt sind, die ihre Ursache haben 1. in den im elastischen Kugelmodell nicht erfaßten VAN DER WAALS-Kräften, 2. in der von der Wellenmechanik geforderten Zunahme der Streuquerschnitte bei kleinen Streuwinkeln. Für die Auswertung der Meßergebnisse von KNAUER wurde  $\lambda$  deshalb von uns aus den angegebenen Streudrücken berechnet, unter Zugrundelegung der nach CHAPMAN aus Viskositätsmessungen berechneten Weglängen<sup>3</sup>. Die Meß-

<sup>1</sup> KNAUER, F.: Z. Physik **80**, 80 (1933).

<sup>2</sup> ZABEL, R. M.: Phys. Rev. **44**, 53 (1933).

<sup>3</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN: Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl., Bd. I, S. 120.



reihe mit Wasserdampf wurde fortgelassen, da die Messung des Druckes als sehr ungenau bezeichnet wird; ihr Relativverlauf unterscheidet sich wenig von der für Wasserstoff. ZABEL gibt nur Relativwerte der Streuintensität an; sie wurden so eingezeichnet, daß bei  $30^\circ$  Übereinstimmung mit dem aus Tabelle 1 interpolierten Wert unserer Streufunktion besteht. — Die Unterschiede im Kurvenverlauf zwischen den verschiedenen Gasen dürften innerhalb der Fehlergrenze der Messungen liegen; daß die Meßpunkte für Sauerstoff ziemlich stark herausfallen, möchten wir auf die vermutlich ungenaue Absolutmessung des in diesem Fall besonders niedrigen Streudruckes mittels eines McLEOD-Manometers zurückführen.

Die Übereinstimmung der Meßwerte mit unserer Streufunktion ist im Hinblick auf die Schwierigkeit der Messungen und die mehrfachen Korrekturen, die an den primär gemessenen Größen vorgenommen werden mußten —, sehr gut zu nennen. Daß die gemessene Streuung bei kleinen Winkeln höher ansteigt, als die berechnete, entspricht der Erwartung. Die VAN DER WAALSSchen Kräfte bewirken Ablenkungen um kleine Winkel, die im elastischen Kugelmodell nicht als Stöße erfaßt werden. Außerdem liefert die wellenmechanische Rechnung von MASSEY und MOHR<sup>1</sup> auch schon bei Annahme des gleichen Kraftgesetzes, wie beim Stoß starrelastischer Kugeln, für kleine Streuwinkel größere Wirkungsquerschnitte und damit größere Streuintensitäten. Bei He von Zimmertemperatur beginnt der Anstieg der wellenmechanischen Streufunktion über den klassischen Wert etwa bei  $\vartheta = 15^\circ$  und erreicht bei  $0^\circ$  etwa den 500fachen Wert. Dies betrifft natürlich nur die Moleküle des Strahles; kleine Ablenkungen der anderen Stoßpartner wirken sich in unserem Fall nicht auf die Streufunktion aus. — Andere wellenmechanische Beugungsmaxima können sich wegen der inhomogenen Geschwindigkeiten nicht bemerkbar machen<sup>2</sup>.

Herrn Dr. G. MOLIÈRE danken wir für nützliche Hinweise.

Hechingen, Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Januar 1951.

<sup>1</sup> MASSEY, H. S. W., u. C. B. O. MOHR: Proc. roy. Soc., Lond. (A) **141**, 434 (1933).

<sup>2</sup> Vgl. MIZUSHIMA, S.: Phys. Z. **32**, 798 (1931).

## Energieverlust schneller Elektronen beim Durchgang durch Folien (Vielfachstreuung).

Von

WALTER SCHULTZ.

Mit 3 Figuren im Text.

(Eingegangen am 28. Februar 1951.)

Einer von LANDAU<sup>1</sup> angegebenen Methode folgend wird eine Integrodifferentialgleichung für die Verteilungsfunktion der gebremsten Elektronen aufgestellt. Mittels FOURIER-Transformation erhält man eine Integraldarstellung der Verteilungsfunktion. Das Integral wird näherungsweise ausgewertet, wobei Anregung, Ionisation und Bremsstrahlung berücksichtigt werden. Vergleich mit Messungen von PAUL und REICH<sup>2</sup> zeigt bei der Primärenergie von 2,8 MeV gute Übereinstimmung; bei 4,7 MeV Einfallensenergie sind die experimentellen Kurven wesentlich breiter als die errechneten. Ferner zeigt sich, daß durch die Messungen von PAUL und REICH die FERMI-Korrektur (Einfluß der Polarisierbarkeit des streuenden Mediums auf den Energieverlust) sehr gut bestätigt wird.

### Einleitung.

Läßt man einen parallelen Strahl von schnellen Elektronen monochromatischer Energie eine Streuschiebe durchsetzen, so sind experimentell zwei Einflüsse festzustellen:

1. Die Elektronen haben einen Energieverlust erlitten und besitzen nicht mehr monochromatische Energie.
2. Die Elektronen sind aus ihrer ursprünglichen Richtung in verschiedene Winkel gestreut worden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die erste dieser beiden Erscheinungen theoretisch zu behandeln unter der Voraussetzung, daß das einzelne Elektron beim Durchqueren der Schicht eine große Zahl von Zusammenstößen erleidet (Vielfachstreuung). Man hat nun grundsätzlich zwei Möglichkeiten zur Behandlung der vorliegenden Frage, nämlich die statistische Betrachtungsweise einerseits und die analytische Formulierung andererseits. Beide Methoden führen natürlich zu denselben physikalischen Aussagen. Die erste Lösungsmethode besteht darin, zunächst die Wahrscheinlichkeit dafür hinzuschreiben, daß das Elektron  $n$  Stöße (und nur  $n$  Stöße) mit vorgegebenem Energieverlust erleidet, und sodann über alle möglichen Stoßzahlen  $n$  zu summieren<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> LANDAU, L.: On the energy loss of fast particles by ionisation. J. Physics UdSSR. 8, 201 (1944).

<sup>2</sup> PAUL, W., u. H. REICH: Z. Physik 127, 429 (1950).

<sup>3</sup> Man vgl. etwa G. WENZEL, Ann. Phys. 69, 335 (1922) und G. MOLIERE, Naturforschg. 3a, 78 (1948).

In der analytischen Behandlungsweise dagegen wird eine Integrodifferentialgleichung für die gesuchte Verteilungsfunktion aufgestellt und mittels geeigneter Transformationen gelöst. In der vorliegenden Arbeit wird ausschließlich diese Methode verwendet.

Um die Theorie in möglichst übersichtlicher Form aufzubauen, wird zunächst die Energiestreuung als unabhängig von der Winkelstreuung angenommen. Dieses Vorgehen wird durch folgende Überlegung gerechtfertigt: Die Stöße, bei denen ein Energieverlust stattfindet, erfolgen für Elektronen hoher Energie praktisch ohne Winkeländerung (die ionisierenden Stöße mit großem Energieverlust, für die dies nicht zutrifft, sind so selten, daß sie praktisch keine Rolle spielen gegenüber der elastischen Streuung, die um den Faktor „Kernladungszahl“ größer ist). Das heißt aber, daß die Energieverteilungskurve unabhängig ist von der Austrittsrichtung der Elektronen, wenn man sich auf so kleine Winkel beschränkt, daß man von der Wegverlängerung durch den Umweg absehen kann.

In einem späteren zweiten Teil soll dann die Richtungsverteilung der gestreuten Elektronen untersucht werden ohne Rücksicht darauf, mit welcher Energie sie die Streufolie verlassen.

(In einer weiteren Arbeit wäre in konsequenter Fortführung dieser Theorie Energie- und Winkelstreuung gemeinsam zu behandeln, also z.B. speziell der Einfluß des Energieverlustes auf die Winkelstreuung oder der Einfluß des Umweges auf die Energiestreuung. Im allgemeinen Fall wäre also die Wahrscheinlichkeit gesucht dafür, daß ein Elektron mit bestimmtem Energieverlust unter bestimmtem Winkel die Streufolie verläßt.)

### *1. Die Differentialgleichung der Energieverteilungskurve und ihre Lösung<sup>1</sup>.*

Für die rechnerische Behandlung idealisieren wir die Energiestreuung durch folgendes Modell: Ein unendlich ausgedehnter Strom von parallel fliegenden Elektronen der Energie  $E_0$  fällt bei  $x=0$  auf eine Streufolie der Dicke  $l$ , die  $n$  Atome je  $\text{cm}^3$  enthalten möge. Gefragt wird nach der Wahrscheinlichkeit  $W(l, \eta) d\eta$ , daß ein Elektron beim Durchqueren der Schicht einen Energieverlust im Intervall  $\eta, \eta + d\eta$  erleidet. Dabei setzen wir den Wirkungsquerschnitt des Einzelstoßes  $q(E, \epsilon) d\epsilon$  für einen Energieverlust im Intervall  $\epsilon, \epsilon + d\epsilon$  bei der Stoßenergie  $E$  als bekannt voraus. Eine besonders einfache Behandlung wird sich dann ergeben, wenn  $q(E, \epsilon) \equiv q(\epsilon)$  als unabhängig von der Stoßenergie  $E$  angesehen werden kann, d. h. wenn die Wahrscheinlichkeit für einen herausgegriffenen Einzelstoß unabhängig davon ist, welche Energieverluste

<sup>1</sup> Es wird das elektrostatische CGS-System verwendet.

das Elektron bei den vorangegangenen Stößen erlitten hat, die Einzelstöße also unabhängig voneinander sind.

Um nun eine Differentialgleichung für die Verteilungsfunktion zu finden, betrachten wir den gesamten Elektronenschwarm beim Durchdringen der Folie. Wir fragen, wie sich die Verteilungsfunktion  $W(x+d x, \eta)$  an der Stelle  $x+d x$  aus der Verteilungsfunktion  $W(x, \eta)$  an der Stelle  $x$  ableitet. Wir schreiben zunächst das Ergebnis hin:

$$\frac{\partial W(x, \eta)}{\partial x} = -n \cdot Q(E_0 - \eta) \cdot W(x, \eta) + n \int_0^{\eta} d\eta' W(x, \eta') \times \left. \begin{array}{l} \\ \times q(E_0 - \eta', \eta - \eta'), \end{array} \right\} \quad (1)$$

wobei  $Q(E)$  der totale Wirkungsquerschnitt bei der Stoßenergie  $E$  ist.

Diese Gleichung besagt offenbar, daß die Zahl der Elektronen mit einer Energie im Intervall  $\eta, \eta + d\eta$  beim Durchdringen der Strecke  $dx$  vermindert wird um diejenigen Elektronen, die aus diesem Energieintervall in irgendein anderes gestreut werden, dagegen vermehrt wird um die Zahl derjenigen Elektronen, die in dieses Energieintervall hineingestreut werden.

Da  $q(E, \varepsilon)$  definitionsgemäß gleich null wird für  $\varepsilon < 0$ , kann die obere Integrationsgrenze in (1) bis  $\infty$  erstreckt werden. Ferner muß der mathematische Ausdruck für die Verteilungsfunktion  $W(x, \eta)$  für negative Energieverluste praktisch verschwinden, so daß zur Vereinfachung der Rechnung die untere Integrationsgrenze durch  $-\infty$  ersetzt werden darf.

Eine Lösung von (1) läßt sich nicht ohne weiteres angeben, da die gesuchte Funktion noch einmal unter dem Integral auftritt. Wir wollen uns zunächst auf den Fall beschränken, daß sich die Stoßenergie beim Durchdringen der Schicht nur unwesentlich ändert, so daß wir den Wirkungsquerschnitt für den Einzelstoß als unabhängig von der Stoßenergie ansehen können. Wir setzen also

$$Q(E_0 - \eta) \approx Q(E_0) \quad \text{und} \quad q(E_0 - \eta', \eta - \eta') \approx q(E_0, \eta - \eta')$$

und gehen nun zu einer Gleichung für die FOURIER-Komponente über, indem wir mit  $e^{iq\eta}$  multiplizieren und über  $d\eta$  integrieren. Mit der Kürzung für die FOURIER-Transformierten

$$\tilde{W}(x, q) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\eta e^{iq\eta} W(x, \eta) \quad \text{und} \quad \tilde{q}(q) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon e^{iq\varepsilon} q(\varepsilon) \quad (2)$$

haben wir dann die einfache Differentialgleichung

$$\frac{\partial}{\partial x} \tilde{W}(x, q) = (-nQ + n\tilde{q}(q)) \cdot \tilde{W}(x, q),$$



deren allgemeine Lösung wir sofort angeben können:

$$\tilde{W}(x, \varrho) = C(\varrho) e^{-n x \varrho + n x \tilde{q}(\varrho)},$$

wobei  $C(\varrho)$  durch die Anfangsbedingung

$$W(0, \eta) d\eta = d\eta \cdot \delta(\eta)$$

zu  $C(\varrho) = 1$  bestimmt wird. Transformieren wir nun wieder zurück, erhalten wir als Lösung

$$W(x, \eta) = \frac{1}{2\pi} e^{-n x \varrho} \int_{-\infty}^{\infty} d\varrho e^{-i \varrho \eta + n x \int_{-\infty}^{\varrho} d\varepsilon e^{i \varrho \varepsilon} q(\varepsilon)} \quad 3)$$

Damit ist aber die physikalische Fragestellung im Prinzip gelöst und auf eine reine Rechenaufgabe zurückgeführt: Wir haben für die Funktion  $q(\varepsilon)$  lediglich den differentiellen Wirkungsquerschnitt aller derjenigen Prozesse einzusetzen, die für die Vielfachstreuung berücksichtigt werden sollen.

## 2. Anwendung auf Streuung von Elektronen an Atomen.

Wir wenden diese Formel nun auf die Streuung von Elektronen am Wasserstoffatom an, wobei wir von Bremsstrahlung usw. absehen und annehmen, daß der Energieverlust lediglich durch Anregung diskreter und kontinuierlicher Niveaus hervorgerufen wird. Dann können wir für den differentiellen Wirkungsquerschnitt des Einzelstoßes in guter Näherung schreiben

$$q(\varepsilon) d\varepsilon = d\varepsilon \left\{ \sum_{n=1}^K A_n \cdot \delta(\varepsilon - \varepsilon_n) + \frac{B}{\varepsilon^2} \right\}^\dagger,$$

wobei der letzte Term nur für  $\varepsilon > \varepsilon_K$  gilt. Die Größen  $A_n$  und  $B$  sollen zunächst als unabhängig von der Stoßenergie  $E$  angenommen werden. Das Summenzeichen in der Formel ist so zu verstehen, daß über diskrete Niveaus zu summieren und über kontinuierliche Niveaus zu integrieren ist. Der erste Term enthält den Energieverlust durch Anregung diskreter Niveaus und kontinuierlicher Niveaus mit einer Energie  $< \varepsilon_K$ , der zweite Term berücksichtigt den Energieverlust durch Anregung kontinuierlicher Niveaus mit einer Energie  $> \varepsilon_K$ . Dabei ist  $\varepsilon_K$  eine willkürliche Grenze, die aber so gewählt sei, daß  $\varepsilon_K$  groß gegenüber der Ionisationsenergie des Atoms und klein gegenüber der Einfallenergie ist. Ferner verlangen wir als Bedingung für das Vorliegen von Vielfachstreuung, daß

$$\frac{n B}{\varepsilon_K} \gg 1$$

† Eine eingehendere Untersuchung zeigt, daß sich das Ergebnis nur unwesentlich ändert, wenn man für den Wirkungsquerschnitt der ionisierenden Stöße an Stelle der obigen Näherung den exakteren Ausdruck einsetzt, wie er z.B. von CHR. MÖLLER, Ann. Phys. (5) **14**, 531 (1932) angegeben wurde.

sei, was für hinreichend dicke Schichten stets erfüllbar ist. Physikalisch bedeutet dies im wesentlichen, daß die Zahl der ionisierenden Stöße, die ein Elektron beim Durchqueren der Schicht erfährt, groß gegenüber eins sein soll.

Setzen wir nun diesen Wirkungsquerschnitt in (3) ein und entwickeln im Exponenten nach der im Anhang a erläuterten Methode bis zu den in  $q$  quadratischen Gliedern, so werden wir mit den obigen Voraussetzungen auf das folgende Integral geführt

$$W(l, \eta) = \frac{Re}{\pi \alpha} \int_0^\infty d\varrho e^{-i\varrho \frac{\gamma}{\alpha} + i\varrho \xi - i\varrho \ln \varrho - \frac{\pi}{2} \varrho} \cdot e^{-\mu \varrho^2}$$

mit

$$\alpha = n l B$$

$$\xi = \frac{1}{B} \sum_n^K A_n \varepsilon_n = 1 + C + \ln \frac{\alpha}{\varepsilon_K}$$

$$\mu = \frac{1}{2\alpha} \left[ \frac{1}{B} \sum_n^K A_n \varepsilon_n^2 - \varepsilon_K \right] + C = 0,577 \dots \text{ (EULERSche Konstante)}.$$

Setzen wir die aus der Einzelstreuung<sup>1</sup> bekannten Daten ein, erhalten wir

$$\xi = 1 + C + \ln \left( \frac{8m^2 v^2 \alpha}{(1,405)^2 \hbar^4 a^4 \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)} \right) - \frac{v^2}{c^2} \quad \text{mit} \quad a = \frac{m e^2}{\hbar^2}$$

und

$$\mu = \frac{1}{\alpha} \frac{\hbar^2}{3m} a^2 \left[ \ln \frac{\varepsilon_K}{\alpha} + \xi - 1 + C \right].$$

In diesem Ausdruck tritt explizit die willkürliche Grenzenergie  $\varepsilon_K$  auf. Da sie jedoch unter dem Logarithmus steht, ist der genaue Wert dieser Größe nicht wesentlich.

Für hinreichend große Schichtdicken d.h.  $\alpha$  hinreichend groß können wir zunächst vom letzten Term absehen, so daß sich für die Verteilungsfunktion ergibt

$$W(l, \eta) = \frac{1}{\alpha} \Theta \left( \xi - \frac{\eta}{\alpha} \right) \quad \text{mit} \quad \Theta(y) = \frac{Re}{\pi} \int_0^\infty d\varrho e^{i\varrho y - i\varrho \ln \varrho - \frac{\pi}{2} \varrho}.$$

Der wahrscheinlichste Energieverlust liegt etwa bei  $\xi = \gamma_e \alpha$ , also praktisch an der Stelle, die von der WILLIAMSSchen Theorie<sup>1</sup> angegeben wird.

Um nun auch noch den letzten Term zu berücksichtigen, entwickeln wir

$$e^{-\mu \varrho^2} \approx 1 - \mu \varrho^2.$$

<sup>1</sup> MOLLER, CHR.: Ann. Phys. (5) **14**, 534 (1932).

Wenden wir wieder die in Anhang a erläuterte Näherungsmethode an und beschränken uns für hinreichend kleine  $\mu$  auf das erste Entwicklungsglied, erhalten wir

$$W(L, \eta) = \frac{1}{2} \left\{ \Theta \left( \xi - \frac{\eta}{\alpha} \right) - \mu \left[ \frac{\pi^2}{4} - 3 \left( \xi - \frac{\eta}{\alpha} \right)^2 \right] \right\}.$$

Das heißt, daß durch diesen Term das Maximum der  $\Theta$ -Funktion etwas verkleinert wird und daß an den abfallenden Seiten eine Verbreiterung eintritt. Physikalisch bedeutet dies, daß die Stöße, bei welchen diskrete Niveaus angeregt werden, nicht nur zu einer Verlagerung des wahrscheinlichsten Energieverlustes beitragen, sondern auch eine Vergrößerung der Halbwertsbreite hervorrufen.

Wir hatten im Vorangegangenen angenommen, daß im differentiellen Wirkungsquerschnitt der Energieverlust bei einem Einzelstoß beliebig hoch sein kann. Das ist in Wirklichkeit natürlich nicht der Fall, da höchstens eine Energie  $T$  in der Größenordnung der Stoßenergie abgegeben werden kann. Die Größenordnung des hierdurch entstehenden Fehlers läßt sich durch eine einfache Überlegung abschätzen. Wir werden dann keinen wesentlichen Fehler machen, wenn das einzelne Elektron auf seinem Wege durch die Schicht praktisch keine Stöße erfährt, bei denen es einen Energieverlust  $> T$  erleiden würde, d.h. wenn

$$n \cdot l \int_T^\infty \frac{B}{\varepsilon^2} d\varepsilon \equiv \frac{\alpha}{T} \ll 1$$

ist. Die Durchrechnung zeigt, daß der Fehler von der Größenordnung  $(\alpha/T)^2$  ist, für hinreichend schnelle Elektronen also vernachlässigbar klein.

Wir haben alle Überlegungen bisher auf das Wasserstoffatom beschränkt; die Übertragung der Ergebnisse auf Atome mit höherer Ordnungszahl erfolgt in der Weise, daß wir die einzige Atomeigenschaft, die in die Resultate eingeht, nämlich die Bindungsenergie  $\frac{\hbar^2 a^2}{2m}$  bei höheren Atomen durch eine „mittlere Bindungsenergie“<sup>1</sup> ersetzen:  $a^2 \rightarrow Z a^2$  und die Zahl der Atome je  $\text{cm}^3$  ersetzen durch die Zahl der Elektronen je  $\text{cm}^3$ .

### 3. Berücksichtigung der Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts von der Stoßenergie.

Wir hatten im Vorangegangenen zur Lösung der noch exakt gültigen Gl. (1) angenommen, daß der differentielle Wirkungsquerschnitt nicht

<sup>1</sup> Bloch, F.: Z. Physik **81**, 363 (1933).

von der Stoßenergie abhängt. Wenn man nicht gerade vollständige Abbremsung der Elektronen in extrem dicken Schichten untersuchen will, wird es genügen, die Abhängigkeit von der Stoßenergie durch die TAYLOR-Entwicklung

$$q(E_0 - \eta', \eta - \eta') \approx q(E_0, \eta - \eta') - \eta' \left( \frac{\partial q(E, \eta - \eta')}{\partial E} \right)_{E=E_0}$$

zu berücksichtigen. Anschaulich bedeutet dies z.B. für die Anregung eines diskreten Niveaus folgendes: Die Abhängigkeit des Wirkungs-

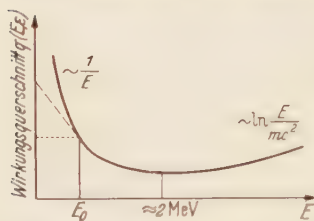


Fig. 1. Wirkungsquerschnitt als Funktion der Stoßenergie

querschnitts von der Stoßenergie ist in der oben skizzierten Art gegeben. Bisher hatten wir mit einem konstanten Wirkungsquerschnitt gerechnet (punktirierte Gerade). Statt dessen ersetzen wir nun die Kurve durch ihre Tangente im Punkte der Einfallsenergie  $E_0$  beim Eintritt in die Schicht (gestrichelte Gerade). Mit obiger Entwicklung erhalten wir dann aus (1) die Gleichung

$$\begin{aligned} \frac{\partial W(x, \eta)}{\partial x} = & -nQ(E_0)W(x, \eta) + n \int d\eta' W(x, \eta') \cdot q(E_0, \eta - \eta') + \\ & + n \cdot \eta \cdot W(x, \eta) \left( \frac{\partial Q(E)}{\partial E} \right)_{E=E_0} - n \int d\eta' \eta' W(x, \eta') \left( \frac{\partial q(E, \eta - \eta')}{\partial E} \right)_{E=E_0}. \end{aligned}$$

Zu ihrer Lösung führen wir wieder die FOURIER Transformation (2) durch und berücksichtigen, daß hieraus sofort folgt

$$\int d\eta e^{i\eta x} \eta W(x, \eta) = -i \frac{\partial}{\partial x} \tilde{W}(x, \varrho).$$

Führen wir schließlich noch die Kürzung ein

$$\Psi(E_0, \varrho) = n \tilde{q}(E_0, \varrho) - nQ(E_0),$$

so haben wir die Gleichung zu lösen

$$\frac{\partial}{\partial x} \tilde{W}(x, \varrho) = \Psi(E_0, \varrho) \tilde{W}(x, \varrho) + i \left( \frac{\partial \Psi(E, \varrho)}{\partial E} \right)_{E=E_0} \cdot \frac{\partial}{\partial \varrho} \tilde{W}(x, \varrho). \quad (4)$$

In Sonderfällen kann man zwar die exakte Lösung formal angeben, jedoch ist es nicht gelungen, in den Fällen, welche physikalisch von Interesse sind, das Ergebnis in eine brauchbare Form zu bringen. Wir wollen daher von vornherein die weitere Näherung vornehmen, daß wir uns auf kleine Schichtdicken beschränken, d.h. das Ergebnis nach Potenzen von  $x$  entwickeln. Dabei wird es sich zeigen, daß man für die meisten praktisch interessierenden Fälle diese Entwicklung bereits mit dem linearen Gliede abbrechen darf.



Zur Durchführung dieser Näherungsrechnung schreiben wir (4) in der Form

$$\frac{1}{\Psi(\varrho)} \cdot \frac{\partial}{\partial x} u(x, \varrho) - 1 = \lambda i \frac{\partial}{\partial E} (\ln \Psi(E, \varrho)) \cdot \frac{\partial}{\partial \varrho} u(x, \varrho)$$

mit

$$u = \ln \tilde{W}.$$

Dabei sei  $\lambda$  ein Entwicklungsparameter, den wir am Ende der Rechnung gleich eins setzen. Entwickeln wir nun die gesuchte Funktion  $u$  in eine Potenzreihe nach  $\lambda$

$$u(x, \varrho) = u^{(0)}(x, \varrho) + \lambda u^{(1)}(x, \varrho) + \lambda^2 \dots$$

und führen einen Koeffizientenvergleich in den einzelnen Potenzen durch, erhalten wir als nullte Näherung

$$u^{(0)}(x, \varrho) = \Psi(\varrho) \cdot x.$$

Das ist aber der bereits oben eingehend diskutierte Fall. Für die erste Näherung ergibt sich dann

$$u^{(1)}(x, \varrho) = i \frac{x^2}{2} \frac{\partial \Psi(E, \varrho)}{\partial E} \cdot \frac{\partial \Psi(E, \varrho)}{\partial \varrho}.$$

Man erkennt übrigens, daß in jeder weiteren Näherung die Schichtdicke  $x$  jeweils in einer um eins höheren Potenz auftritt, so daß wir tatsächlich eine Entwicklung nach Potenzen von  $x$  gewonnen haben. Beschränken wir uns auf die erste Näherung, erhalten wir für die Verteilungsfunktion

$$W(x, \eta) = \frac{1}{2\pi} \int d\varrho e^{-i\varrho\eta + x\Psi(\varrho) + i \frac{x^2}{2} \frac{\partial \Psi(E, \varrho)}{\partial E} \cdot \frac{\partial \Psi(E, \varrho)}{\partial \varrho}}.$$

Die Auswertung des Integrals ergibt, daß man für die Streuung an Atomen in guter Näherung für den nichtrelativistischen Grenzfall erhält

$$W(l, \eta) = \frac{1}{x \left( 1 + \frac{x}{E_0} \xi \right)} \Theta \left( 1 + \frac{x}{E_0} \xi \left[ \xi \left( 1 + \frac{x}{2E_0} \xi \right) - \frac{\eta}{x} \right] \right).$$

Das ist genau die alte Kurvenform, nur in einem anderen Maßstab gezeichnet. Man sieht, daß die Abweichungen von der früher erhaltenen Funktion in der zu erwartenden Richtung liegen: Der wahrscheinlichste Energieverlust hat sich zu etwas größeren Werten hin verschoben und die gesamte Kurvenform ist breiter und flacher geworden; das ist verständlich, wenn man bedenkt, daß die Elektronen, die zunächst eine gewisse Energie verloren haben, nun mit ihrer geringeren Geschwindigkeit einen größeren Wirkungsquerschnitt für erneuten Energieverlust haben. Es zeigt sich ferner, daß der Kurvenmaßstab abhängt von dem

Wert des Parameters  $\frac{\alpha}{E_0} \xi$ . Physikalisch bedeutet dies etwa das Verhältnis

$$\frac{\text{wahrscheinlichster Energieverlust}}{\text{Einfallsenergie beim Eintritt in die Folie}}.$$

Solange dieses Verhältnis wesentlich kleiner als eins ist, kann die obige Näherungsmethode angewendet werden.

Andererseits gilt für den extremrelativistischen Grenzfall

$$W(l, \eta) = \frac{1}{\alpha \left(1 - \frac{\alpha}{E_0}\right)} \Theta \left( \xi + \ln \left(1 - \frac{\alpha}{E_0}\right) - \frac{\eta}{\alpha \left(1 - \frac{\alpha}{E_0}\right)} \right).$$

Man sieht, daß die Abweichungen hier die umgekehrte Richtung haben, was nach dem oben Gesagten verständlich ist.

Um diese Formel experimentell prüfen zu können, müßten die verwendeten Streufohlen einmal so dick sein, daß die Änderung des Wirkungsquerschnitts mit dem Energieverlust merklich wird, andererseits müßten die Folien aber noch so dünn sein, daß keine völlige Bremsung der Elektronen eintritt. Leider liegen keine Experimente in dem hier interessierenden Energiebereich vor.

#### 4. Vergleich mit dem Experiment.

Wir wollen uns im folgenden auf einen Vergleich mit Messungen von PAUL und REICH beschränken. Dabei sind zwei weitere Einflüsse zu berücksichtigen, von denen bisher noch nicht die Rede war: Einmal ist es der Einfluß der Polarisierbarkeit des streuenden Mediums (s. Anhang b) und zum andern der Einfluß der Bremsstrahlung (s. Anhang c). Dagegen ist, wie eine leichte Überschlagsrechnung zeigt, die Änderung des Wirkungsquerschnitts mit dem Energieverlust völlig zu vernachlässigen. Ferner ist zu beachten, daß die Elektronen beim Eintritt in die Streufohle keine scharfe Energie hatten, wie es zunächst bei der Rechnung vorausgesetzt war. Welchen Einfluß dies auf die Energieverteilungskurve hat, soll als nächstes untersucht werden. Es sei

$r(E_0) dE_0$  die Zahl der eintreffenden Elektronen, die eine Energie zwischen  $E_0$  und  $E_0 + dE_0$  haben,

$v(E) dE$  die Zahl der Elektronen, die beim Verlassen der Streufohle eine Energie im Intervall  $E, E + dE$  haben,

$W(E_0 - E) dE$  die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron beim Durchqueren der Schicht einen Energieverlust zwischen  $E_0 - E$  und  $(E_0 - E) + dE$  erleidet.

Die gesuchte Funktion  $v(E)$  ist nun offenbar gegeben durch

$$v(E) = \int_{-\infty}^{\infty} W(E_0 - E) \cdot r(E_0) dE_0$$

oder mit den FOURIER-Komponenten

$$\tilde{r}(\varrho) = \int dE_0 e^{-i\varrho E_0} \cdot r(E_0) \quad \text{und} \quad \tilde{W}(\varrho) = \int dE e^{i\varrho(E_0-E)} W(E_0-E),$$

$$v(E) = \frac{1}{2\pi} \int d\varrho e^{i\varrho E} \tilde{W}(\varrho) \cdot \tilde{r}(\varrho). \quad (5)$$

Für  $W(E_0-E)$  hatten wir nun die Darstellung gefunden

$$W(E_0-E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\varrho e^{i\varrho(E-E_0)} e^{i\varrho M - i\varrho \alpha \ln |\alpha - \frac{\pi}{2}|\varrho| \alpha} \cdot f(\varrho),$$

wobei  $M$  das Maximum der Verteilungsfunktion angibt. Bis auf den Term  $f(\varrho)$ , der die Korrekturglieder zusammenfaßt, ist dies die bekannte Funktion  $\Theta$ .

Bei beliebig gegebener Funktion  $r(E_0)$  kann das Integral (5) natürlich beliebig kompliziert werden. Wenn wir aber versuchsweise annehmen, daß die Unschärfe der Einfallsenegie im wesentlichen durch Streuung an Luft, Glimmerfenstern usw. hervorgerufen wird, so müßte  $r(E_0)$  dieselbe Kurvenform haben wie die Verteilungsfunktion  $W(E_0-E)$ . Setzen wir also versuchsweise an

$$r(E_0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\varrho e^{i\varrho E_0} e^{-i\varrho E_m - i\varrho \beta \ln |\beta - \frac{\pi}{2}|\varrho| \beta},$$

wobei  $E_m$  die Lage des Maximums angibt und  $\beta$  ein freier Parameter ist, der die Halbwertsbreite regelt, so sehen wir an Hand der Fig. 2, daß man durch entsprechende Wahl von  $\beta$  und  $E_m$  in recht guter Näherung  $r(E_0)$  durch das obige Integral darstellen kann. Mit dieser Wahl der FOURIER-Komponenten haben wir nun aber erreicht, daß das Integral (5) durch die Substitution  $\varrho(\alpha + \beta) = \varrho'$  wieder in die bereits bekannten und berechneten Ausdrücke übergeführt wird:

$$v(E) = \frac{1}{2\pi(\alpha + \beta)} \int d\varrho' e^{i\varrho' \xi' - i\varrho' \ln |\varrho' - \frac{\pi}{2}|\varrho'|} \cdot f\left(\frac{\varrho'}{\alpha + \beta}\right)$$

mit

$$\xi' = \frac{1}{\alpha + \beta} \left[ M + \alpha \ln \frac{\alpha + \beta}{\alpha} + \beta \ln \frac{\alpha + \beta}{\beta} - (E_m - E) \right].$$

Vernachlässigen wir den Korrekturterm  $f\left(\frac{\varrho'}{\alpha + \beta}\right)$ , so sehen wir, daß sich die Halbwertsbreiten beider Kurven additiv zusammengesetzt haben ( $\alpha + \beta$  als Maßstab statt wie bisher  $\alpha$ ) und daß sich der wahrscheinlichste Energieverlust zu etwas größeren Werten hin verschoben hat.

Führen wir nun in der Funktion  $v(E)$  statt der Energie  $E$  den Energieverlust  $\nu = E_m - E$  ein, und berücksichtigen alle erforderlichen

Korrekturen, so gewinnen wir schließlich die Darstellung

$$W(l, \eta) = \frac{1}{\alpha + \beta} \left\{ \Theta(\xi') - \mu' \frac{\frac{\pi^2}{4} - 3\xi'^2}{\left(\frac{\pi^2}{4} + \xi'^2\right)^3} + \frac{D}{\pi \left(\frac{\pi^2}{4} + \xi'^2\right)} \times \right. \\ \left. \times \left[ \frac{\pi}{2} \left( 1 - \ln \frac{E_m}{(\alpha + \beta) \left( \frac{\pi^2}{4} + \xi'^2 \right)} \right) - \xi' \left( \frac{\pi}{2} - \arctg \frac{\xi'}{\frac{\pi}{2}} \right) \right] \right\}$$

mit

$$\mu' = \frac{\alpha}{\alpha + \beta} \left[ 1 - C + \ln \frac{(\alpha + \beta) 8 m^3 v^2}{(1,105)^2 \hbar^4 Z^2 a^4 \left( 1 - \frac{v^2}{c^2} \right)} - \frac{v^2}{c^2} - A + \beta \ln \frac{\alpha + \beta}{\beta} \right] - \frac{\eta}{\alpha + \beta}$$

$A$  = FERMI-Korrektur

$$\mu' = \frac{\alpha}{(\alpha + \beta)^2} Z \frac{\hbar^2 a^2}{3m} \left[ \ln \frac{8 m^3 v^2 \epsilon_K}{(1,105)^2 \hbar^4 Z^2 a^4 \left( 1 - \frac{v^2}{c^2} \right)} - \frac{v^2}{c^2} \right]$$

$$D = \frac{n l Z^2}{137} \cdot \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot 20,5 \frac{E_m + m c^2}{E_m}$$

Diese Funktion wurde graphisch dargestellt und mit den Messungen verglichen (Fig. 2). Lediglich beim Beryllium wurde die FERMI-Korrektur nicht berücksichtigt, da nur dieses Element keine Berechnung vorlag.

Es zeigt sich bei der Einfallenergie von 2,8 MeV eine sehr gute Übereinstimmung. Die Messungen von PAUL und REICH sollten unter anderem feststellen, ob die von FERMI angegebene Korrektur mit dem Experiment übereinstimmt. Eine Vernachlässigung dieser Korrektur macht sich in einer Verschiebung der gesamten Energieverteilungskurve nach größeren Energieverlusten hin bemerkbar, und zwar bei den einzelnen Elementen um etwa folgenden Betrag:

---

2,8 MeV:	C	59 keV	4,7 MeV:	C	69 keV
	Fe	10 keV		Fe	19 keV
	Pb	4 keV		Pb	7 keV

---

Hiernach durften vor allen Dingen die Messungen am Graphit (C) als gute Bestätigung der FERMI-Theorie angesehen werden.

Bei der höheren Einfallenergie von 4,7 MeV liegen zwar die wahrscheinlichsten Energieverluste an der berechneten Stelle, jedoch ist die Halbwertsbreite der errechneten Kurven wesentlich schmäler als die der experimentellen.



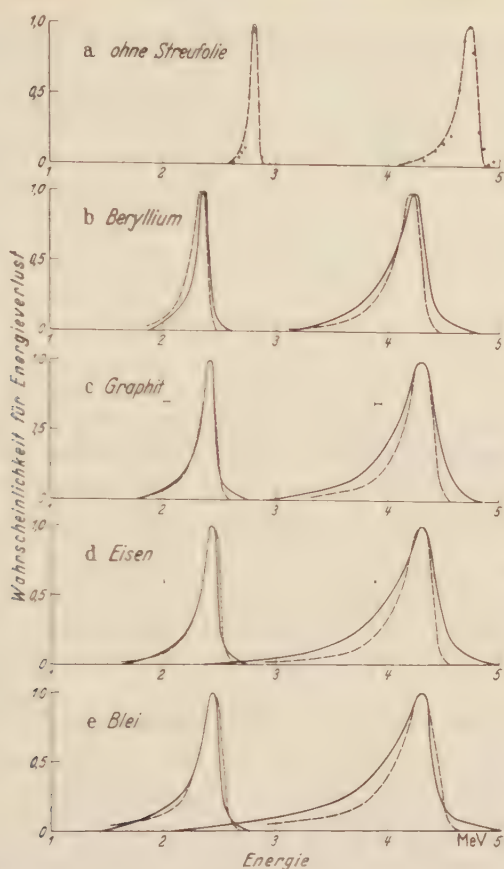


Fig. 2 a—e. Messungen von PAUL und REICH. Ordinate:  $W(l, \eta)$  als Funktion von  $\eta$  in willkürlichem Maßstab. Abszisse: Energie in MeV. Voll ausgezogene Linien: experimentelle Kurven. Gestrichelte Linien: errechnete Kurven. a gibt das Spektrum der einfallenden Elektronen wieder (Messung ohne Streufolie). Die gestrichelten Kurven stellen die für die Rechnung verwendeten Approximationen dar, die Punkte kennzeichnen Meßwerte. b bis e geben die Energieverteilungskurven der gebremsten Elektronen wieder. Die Größe der FERMI-Korrektur ist durch waagerechte Striche angedeutet.

## Anhang.

### a) Die Verteilungsfunktion (3) für das Einzelstreugesetz

$$q(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{B}{\varepsilon^2} d\varepsilon \quad \text{für} \quad \varepsilon_K < \varepsilon < \infty.$$

(Physikalisch stellt dies etwa den Fall dar, daß ein freies Elektron in ein Gas von freien Elektronen geschossen wird, wobei der kleinstmögliche Energieverlust durch  $\varepsilon_K$  gegeben ist.)

Für die FOURIER-Komponente folgt nach partieller Integration

$$\tilde{q}(\varrho) = B \left[ \frac{e^{i\varrho \varepsilon_K}}{\varepsilon_K} + i\varrho \int_{\varepsilon_K}^{\infty} d\varepsilon \frac{e^{i\varrho \varepsilon}}{\varepsilon} \right].$$

Mit der Kürzung  $n l B = \alpha$  wird die Verteilungsfunktion (3)

$$W(l, \eta) d\eta = \frac{d\eta}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\varrho e^{-i\varrho \eta} e^{\frac{\alpha}{\varepsilon_K} \left[ 1 - e^{i\varrho \varepsilon_K - i\varrho \varepsilon_K} \int_{\varepsilon_K}^{\infty} d\varepsilon \frac{e^{i\varrho \varepsilon}}{\varepsilon} \right]}$$

Beim Vorliegen von Vielfachstreuung (d.h.  $\frac{n l B}{\varepsilon_K} \gg 1$ ) wird man rein experimentell nur die Wahrscheinlichkeit

$$\int_{\eta}^{\eta + \Delta\eta} d\eta' \cdot W(l, \eta')$$

für Energieverlust in einem Intervall  $\Delta\eta$  messen können, welches groß ist gegenüber dem kleinstmöglichen Energieverlust  $\varepsilon_K$ . Um zu einer physikalisch vernünftigen Aussage zu gelangen, müssen wir also noch (3) über ein Intervall  $\Delta\eta$  integrieren, welches groß ist gegenüber  $\varepsilon_K$ . Dabei werden sich alle die Bereiche „weginterferieren“, in denen etwa  $\frac{1}{\varrho'} \gg \frac{1}{\varepsilon_K}$  ist, so daß wir im Hinblick auf diese nachfolgende Integration das Integral über  $\varrho$  auf das Gebiet

$$-\frac{1}{\varepsilon_K} < \varrho < \frac{1}{\varepsilon_K}$$

beschränken können. Wir gehen zur dimensionslosen Variablen  $\varrho' = \varrho \alpha$  über und entwickeln wegen  $\frac{\alpha}{\varepsilon_K} = n l Q \gg 1$  alle im Exponenten auftretenden Funktionen für kleine  $\varrho'$ . Damit erhalten wir für die Verteilungsfunktion, wenn wir die Integration wieder bis unendlich erstrecken, da die hinzukommenden Bereiche keinen wesentlichen Beitrag liefern,

$$W(l, \eta) d\eta = \frac{d\eta}{\alpha} \Theta\left(\xi'' - \frac{\eta}{\alpha}\right) \quad (\text{A } 4)$$

mit

$$\Theta(y) = \frac{Re}{\pi} \int_0^{\infty} d\varrho e^{i\varrho y - i\varrho \ln \varrho - \frac{\pi}{2} \varrho}$$

und

$$\xi = 1 - C - \ln \frac{\alpha}{\varepsilon_K}$$

Die hier auftretende Funktion  $\Theta(y)$  läßt sich nicht mehr exakt auswerten. LANDAU<sup>1</sup>, der sich speziell mit diesem hier behandelten Beispiel beschäftigt hat, ließ diese Funktion numerisch berechnen. Sein Ergebnis ist in Fig. 3 wiedergegeben. Da man jedoch mit der numerischen

<sup>1</sup> LANDAU, L.: On the energy loss of fast particles by ionisation. J. Physics UdSSR. 8, 201 (1944).

Auswertung immer nur einen speziellen Fall beherrscht, wollen wir für das Folgende auf Kosten der Genauigkeit eine brauchbare Näherungsmethode angeben, die es gestattet, auch allgemeinere Fälle zu behandeln.

Zur Diskussion gehen wir aus von der Funktion

$$J(z) = \int_0^{\infty} dt e^{-zt - i t \ln t}, \quad z = \frac{\pi}{2} - i y$$

der komplexen Variablen  $z$ . Entwickeln wir hier die Exponentialfunktion

$$e^{-i t \ln t} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} (t \cdot \ln t)^n,$$

so erhalten wir nach Vertauschung von Summation und Integration

$$J(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_0^{\infty} dt e^{-zt} (t \cdot \ln t)^n. \quad (\text{A } 2)$$

Die in dieser Formel auftretenden Summanden können nun ausgehend von der Integraldarstellung der Gammafunktion prinzipiell angegeben werden. Zunächst gilt für jedes  $\nu > 0$  die Beziehung

$$\int_0^{\infty} dt e^{-zt} t^{\nu} = \frac{\Gamma(\nu+1)}{z^{\nu+1}} \quad (\operatorname{Re} z > 0).$$

Differenzieren wir diese Gleichung  $n$ -mal nach  $\nu$  und setzen anschließend  $\nu = n$ , erhalten wir die in (A 2) auftretenden Integrale. Beschränken wir uns auf die ersten beiden Entwicklungsglieder  $n=0$  und  $n=1$ , erhalten wir als Anfang einer asymptotischen Entwicklung

$$\Theta(y) = \frac{1}{\pi} \left\{ \frac{\pi}{2} + \frac{\pi y \left( 0,423 - \ln \left[ \frac{\pi^2}{4} + y^2 \right] - \left( y^2 - \frac{\pi^2}{4} \right) \arctg \frac{y}{\pi/2} \right)}{\left( y^2 + \frac{\pi^2}{4} \right)^2} \right\}. \quad (\text{A } 3)$$

Diese Darstellung gilt an sich nur für  $|z| \gg 1$ , d.h.  $|y| \gg 1$ . Wie Fig. 3 zeigt, gibt (A 3) aber auch für kleinere Werte von  $y$  keine allzu großen Abweichungen vom numerisch berechneten Funktionsverlauf. Die Übereinstimmung ist im ganzen Bereich für unsere Zwecke ausreichend, denn wir wollen im folgenden höchstens bei der Berechnung kleiner Korrekturglieder von der Darstellung (A 3) Gebrauch machen, nach Möglichkeit aber die genauere numerische Berechnung verwenden.

Berücksichtigen wir, daß  $\bar{N} = z/\varepsilon_K$  gleich der mittleren Stoßzahl ist, so folgt für den wahrscheinlichsten Energieverlust  $\eta_{\max}$  nach (A 1)

$$\eta_{\max} \approx \bar{N} \varepsilon_K \cdot \ln \bar{N}.$$

Bemerkenswert ist ferner, daß im Gegensatz zur GAUSS-Kurve die Halbwertsbreite nicht mehr proportional zu  $\sqrt[3]{N} \cdot r_K$ , sondern proportional  $N r_K$  ist, ein Ergebnis, welches auch unmittelbar aus der exakten Funktion (A 1) folgt.

Für große negative Werte von  $y$  ergibt sich aus der Darstellung (A 3) das asymptotische Verhalten

$$\Theta(y) \sim \frac{1}{y^2}.$$

Das besagt aber, daß diese großen Energieverluste im wesentlichen durch Einzelstöße hervorgerufen wurden.

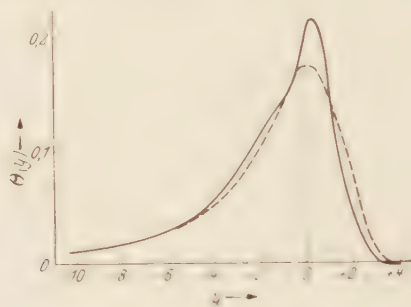


Fig. 3. Die Funktion

$$\Theta(y) = \frac{Re}{\pi} \int_0^{\infty} d\varrho e^{i\varrho y - i\varrho \ln \varrho - \frac{\pi}{2} \varrho}.$$

Gestrichelte Kurve: Numerische Berechnung von LANDAU. Voll ausgezogene Kurve: Approximation nach Gl. (A 3).

### b) Der Einfluß der Polarisierbarkeit des streuenden Mediums (FERMI-Korrektur).

Bei der Ableitung der Einzelstreuungsetze wurde folgende Annahme gemacht: Bewegt sich ein Elektron durch ein streuendes Medium, so sollte in jeder Entfernung  $r$  von einem Atom des Streukörpers die wirk-same Feldstärke  $e/r^2$  herrschen. Das wird jedoch dann nicht der Fall sein, wenn das Medium selbst polarisierbar ist und viele andere Atome zwischen Strahlelektron und herausgegriffenem Atom liegen. Es wird sich vielmehr eine bedeutend geringere Feldstärke des Strahlelektrons am Ort des Atoms ergeben und damit auch ein geringerer Wirkungs-querschnitt für Energieverlust. Die Polarisierbarkeit des Mediums wird nun von FERMI<sup>1</sup> dadurch berücksichtigt, daß er um die Bahn des Elektrons einen Zylinder gelegt denkt und unter Zugrundelegung der MAXWELTischen Theorie den Energiestrom durch den Zylindermantel berechnet. Im Innern des Zylinders, dessen Durchmesser von der Größenordnung Atomradius ist, kann der Einfluß der Polarisierbarkeit

<sup>1</sup> FERMI, E.: Phys. Rev. **57**, 485 (1940).



vernachlässigt werden. HALPERN und HALL<sup>1</sup> haben diese Überlegungen quantentheoretisch erweitert. Somit erhält man einen Korrekturterm für den mittleren Energieverlust, ohne den Einfluß der Polarisierbarkeit auf die Anregung jedes einzelnen Niveaus zu kennen. Wir werden nun keinen wesentlichen Fehler machen, wenn wir für die Berücksichtigung dieses Einflusses in der vorliegenden Theorie annehmen, daß bei Stößen, bei welchen das Elektron eine Energie  $\sim \varepsilon_K$  verliert, das angeregte Atom sich im Außenraum des Zylinders befindet, bei Stößen mit einer Energieübertragung  $\sim \varepsilon_K$  dagegen innerhalb des Zylinders. Durch diese Annahme wird erreicht, daß die von HALPERN und HALL berechneten Korrekturen additiv zu der Summe  $\sum_n^K A_n \varepsilon_n$  hinzugeschrieben werden können.

### c) Der Einfluß der Bremsstrahlung.

Bei den vorliegenden Experimenten ist die Bremsstrahlung bei den höheren Elementen (Eisen und Blei) nicht mehr zu vernachlässigen, ihr Einfluß auf die Kurvenform wird aber noch den Charakter einer Korrektur haben. Prinzipiell steht der Berücksichtigung der Bremsstrahlung natürlich nichts im Wege: Man hat lediglich in der allgemeinen Darstellung der Verteilungsfunktion (3) neben dem differentiellen Wirkungsquerschnitt für Anregung und Ionisation auch noch den Wirkungsquerschnitt für Bremsstrahlung hinzuzuschreiben. Nun ist aber der allgemeine Ausdruck für diesen Wirkungsquerschnitt, wie er z.B. von HEITLER<sup>2</sup> berechnet wurde, zu kompliziert, um für die Theorie der Vielfachstreuung brauchbar zu sein. Die Messungen liegen in einem Energiebereich, in welchem man weder nichtrelativistisch noch extrem-relativistisch rechnen darf. Wir gehen daher zur Berechnung dieses Korrekturgliedes so vor, daß wir die bei BETHE und HEITLER<sup>3</sup> graphisch dargestellte Funktion

$$f \equiv \frac{\varepsilon \cdot q(\varepsilon) \cdot E_0}{\bar{\Phi}(E_0 + mc^2)}$$

als Funktion von  $x \equiv \varepsilon/E_0$  mit

$$\bar{\Phi} = \frac{Z^2}{137} \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2$$

durch einen einfachen Ausdruck der Form

$$f = a(1-x) - b \sin cx$$

mit geeigneten Konstanten  $a, b, c$  approximieren. Bei dem in Frage kommenden Energiebereich ist der zweite Term zu vernachlässigen, so

<sup>1</sup> HALPERN, O., u. H. HALL: Phys. Rev. **73**, 477 (1948).

<sup>2</sup> HEITLER, W.: The Quantumtheory of Radiation.

<sup>3</sup> BETHE, H., u. W. HEITLER: Proc. Roy. Soc., Lond. **146**, 83 (1934).

daß wir für den Wirkungsquerschnitt erhalten

$$q(\varepsilon) = \frac{Z^2}{137} \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{E_0 + mc^2}{E_0} 20,5 \cdot \left( \frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{E_0} \right).$$

Mit Berücksichtigung dieses Wirkungsquerschnitts ergibt sich aus (3) nach der bereits mehrfach angewendeten Näherungsmethode

$$W(l, \eta) = \frac{1}{\alpha} \left\{ \Theta \left( \xi - \frac{\eta}{\alpha} \right) + \frac{D}{\pi \left[ \frac{\pi^2}{4} + \left( \xi - \frac{\eta}{\alpha} \right)^2 \right]} \times \right. \\ \left. \times \left[ \frac{\pi}{2} \left( 1 - \ln \frac{E_0}{\alpha \left[ \frac{\pi^2}{4} + \left( \xi - \frac{\eta}{\alpha} \right)^2 \right]} \right) - \left( \xi - \frac{\eta}{\alpha} \right) \left( \frac{\pi}{2} - \arctg \frac{\xi - \frac{\eta}{\alpha}}{\frac{\pi}{2}} \right) \right] \right\}$$

mit

$$D = \frac{n l Z^2}{137} \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \cdot 20,5 \frac{E_m + mc^2}{E_m}$$

Hierbei verringert der erste Zusatzterm lediglich die Höhe des Maximums der Verteilungsfunktion, ohne sonst ihre Form entscheidend zu beeinflussen. Der zweite Term verschwindet für große positive  $\xi - \frac{\eta}{\alpha}$ , wird aber gleich  $\pi \xi - \frac{\eta}{\alpha}$  für große negative  $\xi - \frac{\eta}{\alpha}$ . Das bedeutet physikalisch, daß zu großen Energieverlusten hin der Abfall der Verteilungsfunktion mit  $1/\left(\xi - \frac{\eta}{\alpha}\right)$  geht, also umgekehrt proportional dem Energieverlust, während der von den ionisierenden Stößen herrührende Einzelstreuschwanz nur wie  $1/\left(\xi - \frac{\eta}{\alpha}\right)^2$  verläuft.

Herrn Prof. R. BECKER und Herrn Prof. F. SAUTER möchte ich für Diskussionen und Ratschläge meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Göttingen, Institut für theoretische Physik.

# Statistische Theorie nichthomogener Turbulenz.

## 1. Mitteilung.

Von  
J. ROTTA, Göttingen.

Mit 6 Figuren im Text.

(Eingegangen am 22. Februar 1951.)

Aus den NAVIER-STOKESSchen Bewegungsgleichungen werden Differentialgleichungen für die statistischen Korrelationen zwischen zwei Komponenten der Geschwindigkeitsschwankungen hergeleitet und die Wirkung der in diesen Gleichungen auftretenden Glieder diskutiert. Eine besondere Bedeutung haben dabei die Korrelationen zwischen den Druckschwankungen und den Schwankungen der Geschwindigkeitsableitungen, deren Bestreben es ist, die Geschwindigkeitsschwankungen auf alle Richtungen gleichmäßig zu verteilen. Das durchgerechnete Beispiel einer scherenden Parallelströmung veranschaulicht das Zusammenwirken der einzelnen Einflüsse und ermöglicht den Vergleich mit Versuchsergebnissen.

## 1. Einleitung.

Bei turbulenten Strömungen braucht man zur Berechnung der Strömungsvorgänge neben den NAVIER-STOKESSchen Bewegungsgleichungen für die gemittelte Strömungsbewegung, die Grundströmung, noch weitere Beziehungen, die den Zusammenhang zwischen den in diesen Bewegungsgleichungen auftretenden turbulenten Spannungen, den sog. REYNOLDS-Spannungen, und den übrigen Strömungsgrößen vermitteln. Eine derartige Beziehung ist z. B. die in einer Arbeit [1] von L. PRANDTL angegebene statistische Bilanz für die kinetische Gesamtenergie der turbulenten Bewegung, die sich aus den NAVIER-STOKESSchen Gleichungen herleiten läßt. Die vorliegenden Ausführungen schließen an diese genannte Arbeit von L. PRANDTL an, gehen aber mit der Analyse der Turbulenzbewegung insofern einen Schritt weiter, als sie das statistische Gleichgewicht der in drei zueinander senkrecht wirkenden Komponenten der Schwankungsgeschwindigkeiten enthaltenen Energie einzeln betrachten. Als neuer Effekt tritt hierbei ein Energieaustausch zwischen den verschiedenen Geschwindigkeitskomponenten auf. Ferner werden Differentialgleichungen für die zwischen zwei verschiedenen Geschwindigkeitskomponenten bestehenden Korrelationen hergeleitet, durch die die Entstehungsursachen der Korrelationen deutlich werden.

Eine formale mathematische Behandlung dieser Differentialgleichungen ist wegen der auftretenden Korrelationen zwischen Druck- und

Geschwindigkeitsschwankungen und zwischen drei Geschwindigkeitskomponenten nicht möglich. Nun kann man durch wiederholte Multiplikation der NAVIER-STOKESSchen Bewegungsgleichungen mit einer der Geschwindigkeitskomponenten Differentialbeziehungen für Dreifachkorrelationen usw. herleiten. Die Verfolgung dieses nicht neuen Gedankens führt aber auf kein lösbares Gleichungssystem, da die Zahl der in Form von Korrelationen höheren Grades hinzukommenden Unbekannten größer als die Zahl der erhaltenen Gleichungen ist. Zur weiteren Bearbeitung der erhaltenen Gleichungen bedarf es daher zusätzlicher physikalischer Überlegungen, die in der vorliegenden Arbeit durch halbempirische Ansätze ausgedrückt werden.

## 2. Differentialgleichungen für die Komponenten des Korrelationstensors.

Es sollen zunächst die für unsere Betrachtungen notwendigen Beziehungen formal hergeleitet werden. Zu diesem Zweck werden kartesische Koordinaten  $x_i$  eingeführt mit  $i=1, 2, 3$ . Es seien  $U_i$  die Geschwindigkeitskomponenten der Grundströmung (Mittelwerte)<sup>1</sup>,  $u_i$  die Komponenten der Schwankungsgeschwindigkeiten. Ferner sei  $P$  der Mittelwert des Druckes und  $p$  die Schwankungen des Druckes. Wir betrachten nur volumenbeständige Strömungen. Die Kontinuitätsbedingung muß sowohl von der Grundströmung als auch von der Schwankungsbewegung erfüllt werden:

$$\sum_{i=1}^3 \frac{\partial U_i}{\partial x_i} = 0; \quad \sum_{i=1}^3 \frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0. \quad (2.1)$$

Die NAVIER-STOKESSchen Bewegungsgleichungen lauten dann allgemein:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (U_i + u_i) + \sum_{k=1}^3 (U_k + u_k) \frac{\partial}{\partial x_k} (U_i + u_i) \\ = - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x_i} (P + p) + \nu \Delta (U_i + u_i). \end{aligned} \right\} \quad (2.2)$$

Führt man die Mittelung durch und faßt man die Spannungsanteile aus molekularer und turbulenter Reibung (REYNOLDS-Spannungen) in einem gemittelten Spannungstensor zusammen, so gelten für die Komponenten

<sup>1</sup> Bei instationären und räumlich nicht homogenen Strömungen führen weder die meistens übliche zeitliche noch die räumliche Mittelung zu einer für die Theorie befriedigenden statistischen Beschreibung der Strömungsgrößen. Geeignete Ergebnisse liefert die Mittelung über eine große Anzahl von unabhängigen Systemen, in denen man sich die betrachteten Strömungsvorgänge unter gleichen Voraussetzungen ablaufen denkt.



dieses Tensors die Ausdrücke

$$\pi_{ik} = \varrho \left[ \nu \left( \frac{\partial U_i}{\partial x_k} + \frac{\partial U_k}{\partial x_i} \right) - \overline{u_i u_k} \right]; \quad (2.3)$$

und die Bewegungsgleichung (2.2) läßt sich auf die bekannte, übersichtliche Form

$$\frac{\partial U_i}{\partial t} + \sum_{k=1}^3 U_k \frac{\partial U_i}{\partial x_k} = - \frac{1}{\varrho} \frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{1}{\varrho} \sum_{k=1}^3 \frac{\partial \pi_{ik}}{\partial x_k} \quad (2.4)$$

bringen. Insgesamt gibt es drei ( $i=1, 2, 3$ ) solcher Bewegungsgleichungen. Als überzählige Unbekannte treten hierin die Komponenten des Korrelationstensors

$$\Re = \begin{pmatrix} \overline{u_1^2} & \overline{u_1 u_2} & \overline{u_1 u_3} \\ \overline{u_2 u_1} & \overline{u_2^2} & \overline{u_2 u_3} \\ \overline{u_3 u_1} & \overline{u_3 u_2} & \overline{u_3^2} \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

auf, das sind die durch  $\varrho$  dividierten Tensorkomponenten der REYNOLDS-Spannungen.

Zu einem Gleichungssystem für diese sechs Unbekannten  $\overline{u_i u_j}$  gelangt man, wenn man (2.2) mit  $u_j$  multipliziert und dann mittelt. So ergibt sich formal

$$\left. \begin{aligned} \overline{u_j \frac{\partial u_i}{\partial t}} + \sum_{k=1}^3 \overline{U_k u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_k}} + \sum_{k=1}^3 \overline{u_k u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_k}} + \sum_{k=1}^3 \overline{u_k u_j \frac{\partial U_i}{\partial x_k}} \\ - \frac{1}{\varrho} \overline{u_j \frac{\partial p}{\partial x_i}} = \overline{u_j \Delta u_i} \end{aligned} \right\} \quad (2.6)$$

Addiert man zu dieser Beziehung eine entsprechende Gleichung, die man aus (2.6) durch Vertauschen der Zeiger  $i$  und  $j$  erhält, so bekommt man das gesuchte System. Um die physikalische Bedeutung der einzelnen Glieder erkennen zu können und somit die Voraussetzungen für halbempirische Ansätze zu schaffen, sind noch einige Umformungen notwendig. So ist

$$\sum_{k=1}^3 \overline{u_k u_i u_j} = \sum_{k=1}^3 \overline{u_k u_j u_i} + \sum_{k=1}^3 \overline{u_k \frac{\partial u_i}{\partial x_k} u_j} + \sum_{k=1}^3 \overline{u_k u_i \frac{\partial u_j}{\partial x_k}}, \quad (2.7)$$

wobei das erste Glied auf der rechten Seite von (2.7) wegen der Kontinuitätsgleichung (2.1) = 0 ist. Ferner ist

$$\Delta \overline{u_i u_j} = 2 \sum_{k=1}^3 \overline{\frac{\partial u_i}{\partial x_k} \frac{\partial u_j}{\partial x_k}} + \overline{u_i \Delta u_j} + \overline{u_j \Delta u_i} \quad (2.8)$$

und

$$\overline{\frac{\partial u_j}{\partial x_i} p} = \overline{p \frac{\partial u_j}{\partial x_i}} + \overline{u_j \frac{\partial p}{\partial x_i}}. \quad (2.9)$$

Unter Benutzung dieser Beziehungen bekommt man schließlich

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial \overline{u_i u_j}}{\partial t} + \sum_{k=1}^3 \overline{U_k} \frac{\partial \overline{u_i u_j}}{\partial x_k} + \sum_{k=1}^3 \overline{u_k u_j} \frac{\partial U_i}{\partial x_k} + \\
 & + \sum_{k=1}^3 \overline{u_k u_i} \frac{\partial U_j}{\partial x_k} - \frac{1}{\varrho} \overline{p \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)} + \\
 & + \sum_{k=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_k} \left[ -\nu \frac{\partial \overline{u_i u_j}}{\partial x_k} + \overline{u_k u_i u_j} + (\delta_{jk} u_i + \delta_{ik} u_j) \frac{p}{\varrho} \right] + \\
 & + 2\nu \sum_{k=1}^3 \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \frac{\partial u_j}{\partial x_k} = 0.
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

Hierbei bedeutet  $\delta_{ik}$  das KRONECKERSche Symbol ( $\delta_{ik} = 1$  für  $i = k$ ,  $\delta_{ik} = 0$  für  $i \neq k$ ). Durch Wahl aller möglichen Kombinationen von  $i$  und  $j$  erhält man insgesamt sechs verschiedene Gleichungen der Art (2.10). Die physikalische Bedeutung läßt sich am anschaulichsten für  $i = j$  diskutieren. Nach Multiplikation mit  $\varrho/2$  erhält man für diesen Fall

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{\frac{\varrho}{2} \frac{\partial \overline{u_i^2}}{\partial t} + \frac{\varrho}{2} \sum_{k=1}^3 \overline{U_k} \frac{\partial \overline{u_i^2}}{\partial x_k}}_{\text{Totale Änderung der kinetischen Energie}} + \underbrace{\sum_{k=1}^3 \varrho \overline{u_k u_i} \frac{\partial U_i}{\partial x_k}}_{\text{Arbeit der REYNOLDS-Spannungen}} - \underbrace{\overline{p \frac{\partial u_i}{\partial x_i}}}_{\text{Energieaustausch mit anderen Schwingungskomponenten}} + \\
 & + \underbrace{\sum_{k=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_k} \left[ -\frac{\varrho \nu}{2} \frac{\partial \overline{u_i^2}}{\partial x_k} + \overline{u_k \left( \frac{\varrho}{2} u_i^2 + \delta_{ik} p \right)} \right]}_{\text{Diffusion von } \frac{\varrho}{2} \overline{u_i^2}} + \underbrace{\varrho \nu \sum_{k=1}^3 \overline{\left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \right)^2}}_{\text{Dissipation}} = 0.
 \end{aligned} \tag{2.11}$$

Die REYNOLDSschen Normalspannungen  $-\varrho \overline{u^2}$  lassen sich nämlich als doppelten Energiegehalt der  $u_i$ -Schwankung auffassen. Die Gl. (2.11) beschreibt somit das Gleichgewicht der kinetischen Energie, die in nur einer Schwingungskomponente enthalten ist. Die beiden ersten Glieder von (2.11) geben die substantielle zeitliche Änderung des Energieanteils  $\frac{\varrho}{2} \overline{u_i^2}$  an. Durch das dritte Glied wird der Arbeitsanteil der REYNOLDSschen Spannungen erteilt, der in kinetische Energie der Schwingungskomponente  $u_i$  übergeführt wird. Die restlichen Glieder, mit denen wir uns in den folgenden Abschnitten noch genauer auseinander zu setzen haben, bringen den mit anderen Schwingungskomponenten stattfindenden Energieaustausch, die Energiedissipation und den Energieaustausch zwischen verschiedenen Orten des Stromungsraumes (Energiediffusion) zum Ausdruck.

Die Energieanteile der Schwankungskomponenten sind skalare Größen. Die drei Gl. (2.11) für die Zeiger  $i = 1, 2, 3$  lassen sich daher addieren und so zu einer Bilanz für die gesamte Schwankungsenergie zusammenfügen. Mit der auf die Masseneinheit bezogenen, gemittelten Energie

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \overline{u_i^2} \quad (2.12)$$

ergibt sich so

$$\left. \begin{aligned} & \rho \left[ \frac{\partial E}{\partial t} + \sum_{i=1}^3 U_i \frac{\partial E}{\partial x_i} \right] + \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 \rho \overline{u_i u_k} \frac{\partial U_i}{\partial x_k} + \\ & + \sum_{k=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_k} \left[ -\rho v \frac{\partial E}{\partial x_k} + u_i \left( \rho \frac{\sum_{i=1}^3 u_i^2}{2} + p \right) \right] + \rho v \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \right)^2 = 0. \end{aligned} \right\} \quad (2.13)$$

Diese Gleichung gibt die von L. PRANDTL <sup>1)</sup> ausgesprochene Überlegung wieder. Das Glied, das den Energieaustausch der Geschwindigkeitskomponenten untereinander erfaßt, tritt in dieser Gleichung nicht mehr auf.

Für ungleiche Zeiger  $i \neq j$  gibt (2.10) eine Differentialgleichung für die Korrelation zwischen zwei senkrecht zueinander wirkenden Schwankungskomponenten  $u_i$  und  $u_j$ . Diese Korrelation  $\overline{u_i u_j}$  unterliegt ähnlichen Beeinflussungen wie die kinetische Energie. Die beiden ersten Glieder von (2.10) beschreiben die zeitliche Änderung und die Konvektion von  $\overline{u_i u_j}$ . Die Summen des dritten und vierten Gliedes besagen, daß vorhandene Schwankungskomponenten und irgendwie bestehende Korrelationen zwischen diesen über die Konvektion von Flüssigkeitsteilchen, wieder neue Korrelationen bewirken, wenn die Grundströmung inhomogen ist. So wird von dem Schwankungsquadrat  $\overline{u_j^2}$  und dem Gradient  $\partial U_i / \partial x_j$  ein negativer Beitrag zur zeitlichen Änderung der Korrelation  $\overline{u_i u_j}$  geliefert:

$$\frac{\partial \overline{u_i u_j}}{\partial t} = -\overline{u_j^2} \frac{\partial U_i}{\partial x_j} \quad (2.14)$$

In gleicher Weise bekommt man einen negativen Beitrag zu  $\partial \overline{u_i u_j} / \partial t$ , wenn eine positive statistische Korrelation zwischen der Schwankungskomponente  $u_i$  und einer dritten Komponente  $u_k$  besteht und gleichzeitig ein Gradient  $\partial U_i / \partial x_k$  vorhanden ist. Aus den weiteren Untersuchungen erweist sich, daß die Entstehung von Korrelationen zwischen zwei senkrecht zueinander wirkenden Komponenten stets auf derartige Wirkungen zurückzuführen ist. Korrelationen  $\overline{u_i u_j}$  können also nur entstehen, wenn die Grundströmung nicht gleichförmig ist.

Die physikalische Wirkung der übrigen Glieder in (2.10) läßt sich nicht so anschaulich wie bei den Energiegleichungen erklären, hängt aber mit der der entsprechenden Glieder in (2.11) nahe zusammen.

Wir benötigen noch einige Formeln für den Zusammenhang zwischen Druck und Geschwindigkeit. Differenziert man (2.2) nach  $x_i$  und summiert man über alle  $i$ , so erhält man unter Beachtung der Kontinuitätsbedingung (2.1) die bekannte Beziehung für den Druck

$$\frac{1}{\varrho} \Delta(P+p) = - \sum_{k=1}^3 \sum_{i=1}^3 \frac{\partial(U_k + u_k)}{\partial x_i} \frac{\partial(U_i + u_i)}{\partial x_k} \quad (2.15)$$

Nach Mittelung ergibt sich hieraus

$$\frac{1}{\varrho} \Delta P = - \sum_{k=1}^3 \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial U_k}{\partial x_i} \frac{\partial U_i}{\partial x_k} + \overline{\frac{\partial^2 u_k u_i}{\partial x_k \partial x_i}} \right) \quad (2.16)$$

Subtrahiert man diesen Wert von (2.15), so bekommt man für die Druckschwankungen

$$\frac{1}{\varrho} \Delta p = \sum_{k=1}^3 \sum_{i=1}^3 2 \frac{\partial U_i}{\partial x_k} \frac{\partial u_k}{\partial x_i} - \sum_{k=1}^3 \sum_{i=1}^3 \left( \frac{\partial^2 u_k u_i}{\partial x_k \partial x_i} - \overline{\frac{\partial^2 u_k u_i}{\partial x_k \partial x_i}} \right) \quad (2.17)$$

Die Schwankungen des Druckes befriedigen die Poisson'sche Differentialgleichung; der Ausdruck auf der rechten Seite von (2.17) stellt die Belegung dar. Für nicht zu nahe der Wand gelegene Festpunkte mit dem Ortsvektor  $\mathbf{r}$  folgt nach dem GREEN'schen Satz

$$\begin{aligned} \frac{1}{\varrho} p(\mathbf{r}) = & \frac{1}{2\pi} \sum_{k=1}^3 \sum_{i=1}^3 \int_{(\text{Vol})} \frac{\partial U_k(\mathbf{r} + \mathbf{r}')}{\partial x_i} \frac{\partial u_i(\mathbf{r} + \mathbf{r}')}{\partial x_k} \frac{d \text{Vol}}{r} + \\ & + \frac{1}{4\pi} \sum_{k=1}^3 \sum_{i=1}^3 \int_{(\text{Vol})} \left[ \frac{\partial^2 u_k u_i}{\partial x_k \partial x_i}(\mathbf{r} + \mathbf{r}') - \overline{\frac{\partial^2 u_k u_i}{\partial x_k \partial x_i}}(\mathbf{r} + \mathbf{r}') \right] \frac{d \text{Vol}}{r} \quad (2.18) \\ \text{mit } r = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = \sqrt{\sum_{i=1}^3 \xi_i^2} \quad \text{und} \quad d \text{Vol} = d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3. \end{aligned}$$

Die Schwankungen des Druckes ergeben sich somit aus einem Anteil, der den Grundströmungsgeschwindigkeiten und den Schwankungsgeschwindigkeiten proportional ist, und einem Anteil, der durch die Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Schwankungskomponenten hervorgerufen wird. Die Beziehung (2.18) ist für die weiteren Untersuchungen von Nutzen.

† Hierbei stellt

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2}$$

den LAPLACESchen Operator dar.



### 3. Energieaustausch zwischen verschiedenen Geschwindigkeitskomponenten.

Wir wollen uns zunächst mit den Korrelationen zwischen den Druckschwankungen und den Schwankungen des Geschwindigkeitsgradienten  $\overline{p \frac{\partial u_i}{\partial x_i}}$  beschäftigen. Wegen der Kontinuitätsbedingung (2.1) wird

$$\sum_{i=1}^3 \overline{p \frac{\partial u_i}{\partial x_i}} = \overline{p \sum_{i=1}^3 \frac{\partial u_i}{\partial x_i}} = 0. \quad (3.1)$$

Diese Glieder tragen daher nichts zum Gesamthaushalt der kinetischen Energie bei. Bei Herleitung der Energiegleichung (2.13) für alle drei senkrecht zueinander wirkenden Schwankungskomponenten äußert sich dieses in einem Fortfallen der Glieder  $\overline{p \frac{\partial u_i}{\partial x_i}}$ . Sie bewirken nur einen Energieaustausch zwischen den verschiedenen Schwankungskomponenten. Läßt man die von der Grundströmung verursachten Beiträge zunächst außer acht, so kann man sich einen solchen Austausch etwa folgendermaßen zustande kommen denken:

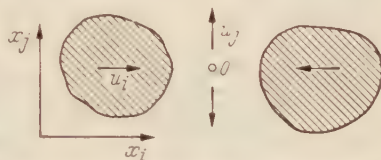


Fig. 1. Zusammentreffen zweier Turbulenzballen.

Wenn sich zwei Turbulenzelemente (oder Turbulenzballen), parallel zur  $x_i$ -Achse von verschiedenen Seiten kommend, auf den Punkt 0 zu bewegen, Fig. 1, so wird die dazwischen befindliche Flüssigkeit herausgedrängt. Befindet sich bei 0 im gleichen Augenblick ein Druckmaximum, so hat die Komponente  $u_i$  eine Arbeit zu leisten und verliert dadurch an kinetischer Energie. Andererseits erfährt die Komponente  $u_j$  eine Beschleunigung. Es findet in diesem Falle also eine Energieabgabe von der Komponente  $u_i$  an  $u_j$  statt. Da in dem Beispiel  $\frac{\partial u_i}{\partial x_i}$  bei 0 negativ ist, so ist auch  $\overline{p \frac{\partial u_i}{\partial x_i}}$  negativ. Aus dieser Betrachtung wird

klar, wie bei negativen  $\overline{p \frac{\partial u_i}{\partial x_i}}$  Energie von der  $u_i$ -Komponente an die übrigen Komponenten abgegeben wird. Bei positivem  $\overline{p \frac{\partial u_i}{\partial x_i}}$  empfängt die Komponente  $u_i$  dagegen Energie von den anderen Komponenten.

Bei den geschilderten Überlegungen muß man bedenken, daß die Turbulenzballen erstens keine feste Umrandung und zweitens nur begrenzte Lebensdauer besitzen. Sie stellen also keine unveränderlichen Teile dar, wie etwa die Moleküle eines Gases. Insbesondere kann man nicht das in der kinetischen Gastheorie so erfolgreiche Modell starrer Kugeln anwenden, die sich beim Zusammentreffen elastisch stoßen. Wenn sich zwei Turbulenzballen, wie in Fig. 1 gezeigt, einander nähern und schließlich „aufeinanderprallen“, so verlieren sie sicher ihre

Individualität. Die vorher einheitlich bewegte Flüssigkeitsmasse fließt jetzt in verschiedenen Richtungen auseinander. Die kinetische Energie, die der Komponente  $u_i$  dabei unter momentanem Auftreten eines positiven Druckes am Ort 0 entzogen wird, verteilt sich auf zwei dazu senkrecht wirkende Komponenten, so daß die der einzelnen Komponente zugeführte Energie im allgemeinen kleiner ist als die der Komponente in Stoßrichtung entzogene Energie. Aus dieser Betrachtung können wir Schlüsse über das Vorzeichen dieses Energieaustausches ziehen. Ist nämlich z. B. der quadratische Mittelwert  $\overline{u_i^2}$  größer als die entsprechenden Werte der anderen Komponenten, so werden die Zusammenstöße in Richtung  $x_i$  wahrscheinlich heftiger als in den anderen Richtungen sein. Die von der  $x_i$ -Richtung auf die Geschwindigkeitsschwankungen anderer Richtungen übergeführte Energie wird im statistischen Mittel größer sein, als die durch senkrecht zur Richtung  $x_i$  stattfindenden Stöße auf die Komponente  $u_i$  übertragene Energie, weil dieser Richtung  $x_i$  jeweils nur ein Teil der dabei ausgetauschten Energie zugute kommt.

Aus dieser Überlegung ist zu folgern, daß die Korrelation  $\rho_{\frac{\partial u_i}{\partial x_i}}$  einen Energieaustausch von den Komponenten stärkerer Intensität nach solchen schwächerer Intensität bewirkt. Die Glieder  $\rho_{\frac{\partial u_i}{\partial x_i}}$  geben der Turbulenz somit das Bestreben, die kinetische Energie gleichmäßig auf alle Schwankungskomponenten zu verteilen. Auf diese Wirkung hat bereits G. K. BATCHELOR<sup>2</sup> in dem Spezialfall achssymmetrischer Turbulenz hingewiesen.

Der einfachste Ansatz für eine formelmäßige Erfassung dieses Einflusses, die wir für die weiteren Untersuchungen benötigen, geht davon aus, daß die von der Schwankung  $u_i$  auf Schwankung  $u_j$  in der Zeiteinheit übertragene Energie der Differenz der in diesen Komponenten enthaltene Energie  $\frac{\rho}{2}(\overline{u_i^2} - \overline{u_j^2})$  proportional ist. Da der Ausdruck  $\rho \frac{\partial u_i}{\partial x_i}$  den gesamten Energieverlust beschreibt, den die  $u_i$ -Schwankungen zugunsten der übrigen Geschwindigkeitsschwankungen in der Zeiteinheit erleiden, so findet man  $\rho \frac{\partial u_i}{\partial x_i}$  proportional zu

$$\rho \left[ \overline{u_i^2} - \sum_{j=1}^3 \overline{u_j^2} \right] = \rho \left[ \frac{\rho}{2} \overline{u_i^2} - E \right],$$

wobei der Strich beim Summenzeichen bedeuten soll, daß der Fall  $j = i$  bei der Summation auszulassen ist. Um eine Formel zur quantitativen Erfassung des Energieaustausches zwischen den verschiedenen Komponenten zu erhalten, muß man den erhaltenen Ausdruck durch einen

Multiplikator ergänzen, der von dem Zeiger  $i$  unabhängig ist und der gesuchten Formel die richtige Dimension für  $\rho \frac{\partial u_i}{\partial x_i}$ , nämlich

$$\text{Dichte} \cdot \frac{(\text{Geschwindigkeit})^3}{\text{Länge}}$$

gibt. Dieser Multiplikator kann daher nur  $\frac{1}{2} E L$ -mal einer reinen Zahl sein, wobei  $L$  eine die durchschnittliche Größe der Turbulenzelemente kennzeichnende Länge ist. Somit erhält man

$$\rho \frac{\partial u_i}{\partial x_i} = -k_p \frac{\rho}{2} \frac{1}{L} \left( \overline{u_i^2} - \frac{2}{3} E \right). \quad (3.2)$$

Über die Größe des empirischen Zahlenfaktors  $k_p$ , der von der Struktur der Turbulenz abhängt, sollen uns Versuchsergebnisse Aufschluß geben, auf die wir im Abschnitt 6 eingehen. Sind die Intensitäten aller drei Schwingungskomponenten gleich groß (wie bei isotroper Turbulenz), so ergibt (3.2) keinen Energieaustausch, wie man es tatsächlich zu erwarten hat.

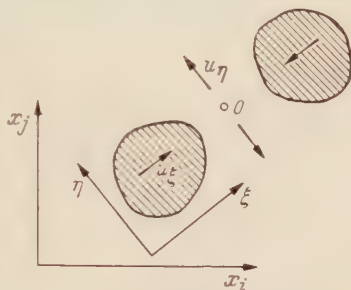


Fig. 2. Zur Ermittlung von

$$\rho \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right).$$

Wir wenden uns jetzt der Deutung und Abschätzung der Glieder  $\rho \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$  für  $i \neq j$  zu. Dazu nehmen wir an, daß sich zwei Turbulenzelemente in der in Fig. 2 skizzierten Art dem Punkte 0 nähern, wobei wieder die dazwischen liegende Flüssigkeit verdrängt wird. Liegt bei 0 ein Druckmaximum, so wissen wir nach Obigem, daß  $u_j$  auf Kosten der Komponente  $u_i$  einen Energiegewinn erfährt. Nun liefert  $u_i$  einen positiven,  $u_j$  einen negativen Beitrag zur Korrelation  $\overline{u_i u_j}$ ; ist beispielsweise  $u_i > u_j$ , so ist die Summe dieser beiden Anteile an  $\overline{u_i u_j}$  positiv. Durch die Energieübertragung von der  $u_i$ -Komponente an  $u_j$  wird der positive  $\overline{u_i u_j}$ -Beitrag von  $u_i$  vermindert und der negative von  $u_j$  vergrößert; es wird also ein negativer Beitrag zu  $\partial \overline{u_i u_j} / \partial t$  hervorgerufen. Bei der skizzierten Situation ist sowohl  $\partial u_i / \partial x_j$  als auch  $\partial u_j / \partial x_i$  und damit auch  $\rho \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$  negativ. Hieraus erklärt sich, daß ein negativer Mittelwert  $\rho \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$  einen negativen Beitrag zu  $\partial \overline{u_i u_j} / \partial t$  erzeugt, wie es in (2.10) ausgedrückt wird.

Ferner kann man sich an Hand der Feststellung, daß der Energieübergang immer von der im Mittel größeren zur kleineren Schwingungskomponente stattfindet, überlegen, daß bei positivem  $\overline{u_i u_j}$  negatives  $\rho \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$  zu erwarten ist; mithin hat das besprochene Glied

die Tendenz, eine bestehende Korrelation  $\overline{u_i u_j}$  zu vermindern. Diese Schlußfolgerung ergänzt unsere Aussagen über die Wirkung von  $\overline{\rho \frac{\partial u_i}{\partial x_j}}$  in der Weise, daß man allgemein sagen kann: Die Korrelationen zwischen Druck und Geschwindigkeitsableitungen bewirken eine Neigung der Turbulenz zur Isotropie. Man kann dies auch so formulieren: In jedem sich selbst überlassenen Turbulenzfeld ist die isotrope Verteilung der Geschwindigkeitsschwankungen die wahrscheinlichste. Anisotropie der Turbulenz kann nur durch äußere Einflüsse erzeugt bzw. aufrechterhalten werden, z.B. durch eine aufgezwungene inhomogene Grundströmung.

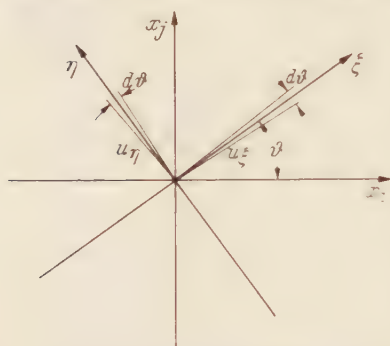


Fig. 3. Zur Korrelation  $\overline{u_i u_j}$ .

Um den Term  $\overline{\rho \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)}$  quantitativ zu erfassen, geht man von (3.2) aus. Wir betrachten zunächst nur die Schwankungen, deren Vektoren in die  $\xi$ - und  $\eta$ -Achse (mit der kleinen Streuung  $d\theta$ ) fallen, Fig. 3. Sind  $\overline{u_\xi^2}$  und  $\overline{u_\eta^2}$  die quadratischen Mittelwerte dieser Schwankungen, so ist deren Beitrag zur Korrelation  $\overline{u_i u_j}$

$$\delta \overline{u_i u_j} = \frac{(\overline{u_\xi^2} - \overline{u_\eta^2})}{2} \sin 2\theta. \quad (3.3)$$

Infolge der Ungleichheit der Schwankungskomponenten  $\overline{u_\xi^2}$  und  $\overline{u_\eta^2}$  findet eine Änderung der kinetischen Energie dieser Komponenten statt, deren Differenz man nach (3.2) zu

$$\frac{\rho}{2} \frac{\partial}{\partial t} (\overline{u_\xi^2} - \overline{u_\eta^2}) = \overline{\rho \left( \frac{\partial u_\xi}{\partial \xi} - \frac{\partial u_\eta}{\partial \eta} \right)} = -k_p \frac{\rho}{2} \left| \frac{E}{L} \right| (\overline{u_\xi^2} - \overline{u_\eta^2}) \quad (3.4)$$

berechnen kann. Multipliziert man diese Gleichungen mit  $\frac{\sin 2\theta}{2}$ , dividiert durch  $\rho/2$  und setzt dann (3.3) ein, so folgt

$$\frac{\partial}{\partial t} (\delta \overline{u_i u_j}) = -k_p \left| \frac{E}{L} \right| \delta \overline{u_i u_j}. \quad (3.5)$$

Damit erhält man nach Integration über den ganzen Winkelbereich, wenn man (3.2) als gültig ansieht und  $i \neq j$  ist:

$$\frac{1}{\rho} \overline{\rho \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)} = -k_p \left| \frac{E}{L} \right| \overline{u_i u_j}, \quad (3.6)$$

wobei der Zahlenfaktor  $k_p$  mit dem von (3.2) übereinstimmt. Ganz allgemein setzen wir mithin die Beziehung

$$\frac{1}{\rho} \overline{\rho \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)} = -k_p \left| \frac{E}{L} \right| \overline{u_i u_j} \quad (3.7)$$

die sowohl für  $i=j$  als auch für  $i \neq j$  gilt.



In einer nicht homogenen Grundströmung werden durch die Beziehung (3.7) aber noch nicht alle Wirkungen erfaßt. Multipliziert man (2.18) mit  $\partial u_i / \partial x_j$  und mittelt, so ergibt sich

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2} \overline{\rho \frac{\partial u_i}{\partial x_j}}(\mathbf{x}) &= \frac{1}{2\pi} \sum_{l=1}^3 \sum_{m=1}^3 \int_{(\text{Vol})} \frac{\partial U_l(\mathbf{x} + \mathbf{r})}{\partial x_m} \overline{\frac{\partial u_m}{\partial x_l}(\mathbf{x} + \mathbf{r}) \frac{\partial u_i}{\partial x_j}(\mathbf{x})} \frac{d \text{Vol}}{r} ; \\ &+ \frac{1}{4\pi} \sum_{l=1}^3 \sum_{m=1}^3 \int_{(\text{Vol})} \overline{\frac{\partial^2 u_l u_m}{\partial x_l \partial x_m}(\mathbf{x} + \mathbf{r})} \frac{\partial u_i}{\partial x_j}(\mathbf{x}) \frac{d \text{Vol}}{r} . \end{aligned} \right\} \quad (3.8)$$

Der zweite Integralausdruck auf der rechten Seite dieser Gleichung stellt etwa den durch die vorhergehenden Überlegungen erfaßten Anteil dar. Der erste Integralausdruck auf der rechten Seite von (3.8) muß gesondert berücksichtigt werden. Zur Abschätzung kann man nach einem Vorschlag von P. Y. CHOU  $\partial U_l / \partial x_m$  in eine TAYLOR-Reihe entwickeln

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial U_l}{\partial x_m}(\mathbf{x} + \mathbf{r}) &= \frac{\partial U_l}{\partial x_m}(\mathbf{x}) + \\ &+ \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s!} \sum_{r_1=1}^3 \sum_{r_2=1}^3 \cdots \sum_{r_s=1}^3 \frac{\partial^{s+1} U_l(\mathbf{x})}{\partial x_{r_1} \partial x_{r_2} \cdots \partial x_{r_s} \partial x_m} \xi_{r_1} \xi_{r_2} \cdots \xi_{r_s} . \end{aligned} \right\} \quad (3.9)$$

Hiermit kann man den ersten Ausdruck auf der rechten Seite von (3.8) gliedweise integrieren, wenn die Korrelation  $\overline{u_m(\mathbf{x} + \mathbf{r}) u_i(\mathbf{x})}$  zwischen den Geschwindigkeitskomponenten, die gleichzeitig an zwei verschiedenen Punkten des Raumes wirken, bekannt ist, so daß sich dieser Anteil auf die Form

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2} \overline{\rho \frac{\partial u_i}{\partial x_j}} &= \sum_{l=1}^3 \sum_{m=1}^3 \frac{\partial U_l}{\partial x_m} a_{ij}^{ml} = \sum_{l=1}^3 \sum_{m=1}^3 \sum_{n=1}^3 \frac{\partial^2 U_l}{\partial x_m \partial x_n} b_{ij}^{mnl} \\ &+ \sum_{l=1}^3 \sum_{m=1}^3 \sum_{n=1}^3 \sum_{k=1}^3 \frac{\partial^3 U_l}{\partial x_m \partial x_n \partial x_k} c_{ijk}^{mnl} + \cdots \end{aligned} \right\} \quad (3.10)$$

bringen läßt. Aus Abschätzungen ist zu entnehmen, daß diese Reihenentwicklung in der Regel gut konvergiert. Unter der bei den meisten Strömungen ganz gut erfüllten Voraussetzung, daß angenähert

$$\overline{u_m(\mathbf{x} + \mathbf{r}) u_i(\mathbf{x})} \approx \overline{u_m(\mathbf{x}) u_i(\mathbf{x} - \mathbf{r})}$$

gilt, folgt für die  $a$ -Werte aus dem GREENSchen Satz die Relation (vgl. Anhang)

$$\sum_{j=1}^3 a_{ij}^{mi} = 2 \overline{u_m u_i}, \quad (3.11)$$

und aus der Kontinuitätsbedingung ergibt sich

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^3 a_{li}^{mi} &= 0; & \sum_{m=1}^3 a_{lm}^{mi} &= 0; & \sum_{i=1}^3 n b_{li}^{mi} &= 0; & \sum_{m=1}^3 n b_{lm}^{mi} &= 0; \\ \sum_{i=1}^3 n_k c_{li}^{mi} &= 0; & \sum_{m=1}^3 n_k c_{lm}^{mi} &= 0; & \text{usw.} & & & \end{aligned} \right\} \quad (3.12)$$

Die Zeiger  $l$  und  $j$  sind bei den Größen  $a$ ,  $b$  und  $c$  untereinander vertauschbar; für die Vertauschung der Zeiger  $m$  und  $i$  gilt

$$\left. \begin{aligned} a_{lj}^{im} &= a_{ij}^{mi}; & n_k c_{lj}^{im} &= n_k c_{ij}^{mi}; \\ b_{lj}^{im} &= -n b_{ij}^{mi}. \end{aligned} \right\} \quad (3.13)$$

Diese Beziehungen können für die Abschätzung der Werte  $a$ ,  $b$ ,  $c$  nützlich sein, wenn die Funktion  $\overline{u_m r} = r \overline{u_i}$  nicht genau bekannt ist. Ferner seien noch einige Werte hinzugefügt, wie sie sich für isotrope Turbulenz ergeben: (Über ihre Berechnung s. Anhang.)

$$\begin{aligned} a_{ii}^{ii} &= 0,4 \overline{u_i^2}; & a_{jj}^{ii} &= 0,8 \overline{u_i^2}; & n b_{lj}^{mi} &= 0; & \text{unabhängig von der} \\ & & & & & & \text{REYNOLDS-Zahl} \\ \begin{aligned} r_i c_{ii}^{ii} &= -0,52 \overline{u_i^2} L^2; & r_i c_{jj}^{ii} &= -2,28 \overline{u_i^2} L^2; \\ r_j c_{ii}^{ii} &= -0,104 \overline{u_i^2} L^2; & r_i c_{jj}^{ii} &= +0,62 \overline{u_i^2} L^2; \\ r_k c_{jj}^{ii} &= +0,207 \overline{u_i^2} L^2; \end{aligned} & & & & \left. \begin{aligned} & \\ & \\ & \end{aligned} \right\} \text{für große} \\ & & & & & & \text{REYNOLDS-Zahlen} \\ \begin{aligned} r_i c_{ii}^{ii} &= -0,243 \overline{u_i^2} L^2; & r_i c_{jj}^{ii} &= -1,07 \overline{u_i^2} L^2; \\ r_j c_{ii}^{ii} &= -0,049 \overline{u_i^2} L^2; & r_i c_{jj}^{ii} &= +0,292 \overline{u_i^2} L^2; \\ r_k c_{jj}^{ii} &= +0,097 \overline{u_i^2} L^2. \end{aligned} & & & & \left. \begin{aligned} & \\ & \\ & \end{aligned} \right\} \text{für kleine} \\ & & & & & & \text{REYNOLDS-Zahlen} \end{aligned}$$

Als Bezugslänge  $L$  für die Turbulenz wurde das Integral über den Koeffizienten

$$g(r) = \frac{\overline{u_i u_i} r_i}{\overline{u_i^2} r_i^2} \quad (3.14)$$

der Korrelation zwischen den parallelen Geschwindigkeitskomponenten an zwei Punkten  $0$  und  $0'$ , die den Abstand  $r$  senkrecht zu diesen Geschwindigkeitskomponenten haben, Fig. 4, gewählt:

$$L = \int_0^\infty g(r) dr. \quad (3.15)$$

#### 4. Energiedissipation.

In den Ausdrücken

$$2\nu \sum_{k=1}^3 \overline{\frac{\partial u_i}{\partial x_k} \frac{\partial u_i}{\partial x_k}} \quad \text{und} \quad \nu \sum_{k=1}^3 \overline{\left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \right)^2}$$

in (2.10) und (2.11) kommt der Einfluß der Zähigkeit zum Ausdruck, der im wesentlichen in einer Energiedissipation besteht. Wir wollen vorerst die beiden Grenzfälle unendlich großer REYNOLDS-Zahl  $Re = \sqrt{E} L/\nu$  und verschwindend kleiner  $Re$ -Zahl diskutieren.

Bei *sehr großen* REYNOLDS-Zahlen besteht die Turbulenzbewegung aus Elementen vieler verschiedener Größenordnungen. Die kinetische Energie ist hauptsächlich in den großen Turbulenzelementen enthalten, während die wesentlichsten Beiträge zu  $\overline{(\partial u_i / \partial x_k)^2}$  von den kleinsten Elementen geleistet werden. Nun ist aber jede, in den großen Elementen anisotrope Turbulenz bei großer  $Re$ -Zahl in den kleinen Elementen isotrop. Die Gründe für diese Erkenntnis, die als eine der bedeutendsten Ergebnisse der neueren Turbulenzforschung anzusehen ist, wurden z.B. von C. F. v. WEIZSÄCKER [4] auseinandergesetzt. Man kann auch mit A. N. KOLMOGOROFF [5], [6] sagen, die Turbulenz ist *lokal isotrop*, d.h. wenn man die Schwankungen des Geschwindigkeitsvektors an einem beliebigen Punkt, bezogen auf die momentane Geschwindigkeit an einem festen Punkt des Raumes betrachtet, so sind diese Schwankungen im statistischen Mittel isotrop, wenn die betrachteten Punkte innerhalb eines hinreichend kleinen Gebietes liegen. Die Ursache für dieses Verhalten liegt in der in Abschnitt 3 beschriebenen Eigenschaft der Turbulenz begründet, daß die isotrope Schwankungsverteilung die wahrscheinlichste ist, wenn keine äußeren Einflüsse einwirken. Die gewöhnlich vorhandenen äußeren Einflüsse wirken aber fast ausschließlich auf die großen Turbulenzelemente, so daß die kleinen Elemente isotrop sind.

Da also  $\sum_{k=1}^3 \overline{(\partial u_i / \partial x_k)^2}$  im wesentlichen von den kleinen Elementen erzeugt wird und diese isotrop sind, so ist dieser Term für alle drei Zeiger  $i = 1, 2, 3$  gleich. Für die gesamte Dissipation  $S$  gilt bei großen  $Re$ -Zahlen (vgl. z.B. die Arbeit von L. PRANDTL [1])

$$S = \nu \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 \overline{\left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \right)^2} = c \frac{E^{\frac{3}{2}}}{L} \uparrow, \quad (4.1)$$

† Die im allgemeinen Fall noch auftretenden Glieder  $\nu \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \frac{\partial u_k}{\partial x_i}$  verschwinden wegen der Isotropie.



Fig. 4. Korrelationsfunktionen bei isotroper Turbulenz.

$$r(r) = \frac{\overline{u_j u_j'}}{\sqrt{\overline{u_j^2} \overline{u_j'^2}}}; \quad g(r) = \frac{\overline{u_i u_i'}}{\sqrt{\overline{u_i^2} \overline{u_i'^2}}}.$$

wobei  $c$  eine in beschränktem Maße von der Struktur der Turbulenz abhängige dimensionslose Zahl ist. Damit wird dann für große  $Re$ -Zahlen

$$\nu \sum_{k=1}^3 \overline{\left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \right)^2} = \frac{c}{3} \frac{E^{\frac{2}{3}}}{L} \quad (4.2)$$

Wegen der lokalen Isotropie kann bei den kleinen Elementen keine Korrelation zwischen  $\overline{u_i u_j}$  und  $\overline{u_i u_j}$  bestehen. Aus diesem Grunde werden die Ausdrücke  $\sum_{k=1}^3 \overline{\left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \frac{\partial u_j}{\partial x_k} \right)}$  beliebig klein gegen  $\sum_{k=1}^3 \overline{\left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \right)^2}$ .

Daher darf man bei hinreichend großen REYNOLDS-Zahlen für  $i = j$

$$\nu \sum_{k=1}^3 \overline{\frac{\partial u_i}{\partial x_k} \frac{\partial u_j}{\partial x_k}} = 0 \quad (4.3)$$

setzen.

Grundsätzlich verschieden hiervon ist das Verhalten bei den *allerkleinsten* REYNOLDS-Zahlen. Die Turbulenz besteht hierbei aus Elementen, die in ihrer Größe nur wenig voneinander verschieden sind. Die Elemente, die den wesentlichsten Beitrag zur Energie liefern, tragen noch viel zu  $\overline{(\partial u_i / \partial x_k)^2}$  bei, und die Elemente, die die größten Beiträge zu  $\overline{(\partial u_i / \partial x_k)^2}$  liefern, enthalten anteilmäßig viel Energie. Daher ist die von der Schwankungskomponente  $u_i$  dissipierte Energie proportional der in ihr enthaltenen kinetischen Energie, also für  $Re \rightarrow 0$ :

$$\sum_{k=1}^3 \overline{\left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \right)^2} = \frac{c_1}{2} \frac{u_i^2}{L^2} \quad (4.4)$$

Aus den gleichen Gründen wird auch die Korrelation  $\overline{\frac{\partial u_i}{\partial x_k} \frac{\partial u_j}{\partial x_k}}$  dem Wert  $\overline{u_i u_j}$  proportional sein, also

$$\sum_{k=1}^3 \overline{\frac{\partial u_i}{\partial x_k} \frac{\partial u_j}{\partial x_k}} = \frac{c_1}{2} \frac{u_i u_j}{L^2} \quad (4.5)$$

Die Größe des Zahlenfaktors  $c_1$  wird im allgemeinen von der Wahl der Zeiger  $i$  und  $j$  abhängig sein, jedoch wird man stets etwa gleiche Größenordnung erwarten können. In dem Grenzfall, daß die Turbulenzbewegung nur aus Sinuswellen einer einzigen Länge besteht, ergibt sich

$$c_1 = \frac{9\pi^2}{32} = 2,776. \quad (4.6)$$

Für isotrope Turbulenz ist nach der Theorie von G. K. BATCHELOR und A. A. TOWNSEND [10] oder J. ROTTA [12] der Wert

$$c_1 = \frac{5\pi}{4} = 3,927. \quad (4.7)$$



Wie sich der Übergang zwischen diesen beiden asymptotischen Gesetzen vollzieht, kann man etwa aus theoretischen und experimentellen Untersuchungen an isotroper Turbulenz entnehmen, aus denen man auch über die Größen  $c$  in (4.1), (4.2) etwas erfahren kann. Als Bezugslänge  $L$  für die in Fig. 5 ausgewerteten Meßergebnisse verschiedener Herkunft [7] bis [11] wurde wieder die durch (3.15) definierte Größe gewählt. Die Messungen überdecken einen ziemlich breiten  $Re$ -Zahlbereich. Die Abhängigkeit der Dissipation von der REYNOLDS-Zahl läßt sich näherungsweise rechnerisch erfassen unter der Voraussetzung, daß

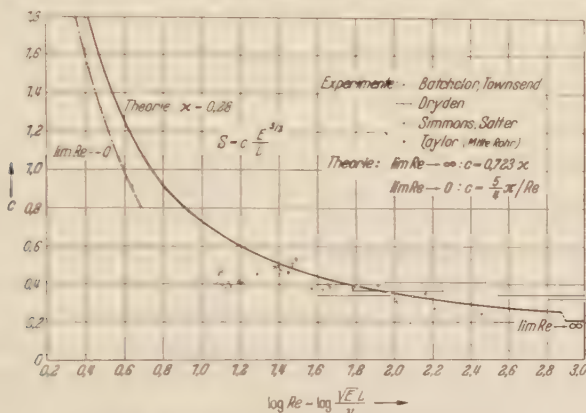


Fig. 5. Energiedissipation bei isotroper Turbulenz.

für die spektrale Verteilung der Schwankungsenergie ein statistisches Gleichgewicht besteht [12]. Hierbei tritt über die Erfassung der turbulenten Energieaustauschvorgänge zwischen verschiedenen großen Elementen eine allgemeine Konstante  $x$  auf (vgl. hierzu die Arbeit von W. HEISENBERG [13]).

Für eine erste Abschätzung wird auf Grund der Fig. 5 die Interpolationsformel

$$S = \nu c_1 \frac{E}{L^2} + c \frac{E^{\frac{3}{2}}}{L} \quad (4.8)$$

vorgeschlagen. Nach Fig. 5 ist etwa  $c = 0,202$  (mit HEISENBERGScher Konstante  $x = 0,28$ ). Die Übertragung dieser Interpolationsformel (4.8) auf die uns interessierenden Ausdrücke würde

$$\nu \sum_{k=1}^3 \overline{\left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \right)^2} = \nu \frac{c_1}{2} \frac{\overline{u_i^2}}{L^2} + \frac{c}{3} \frac{E^{\frac{3}{2}}}{L} \quad (4.9)$$

und allgemein für  $i = j$  und  $i \neq j$

$$2\nu \sum_{k=1}^3 \overline{\frac{\partial u_i}{\partial x_k} \frac{\partial u_j}{\partial x_k}} = \nu c_1 \frac{\overline{u_i u_j}}{L^2} + \delta_{ij} \frac{2c}{3} \frac{E^{\frac{3}{2}}}{L} \quad (4.10)$$

ergeben. Diese Ausdrücke werden für die späteren Diskussionen und Rechnungen als gültig angesehen.

### 5. Diffusionsglieder.

Faßt man die noch nicht besprochenen Glieder von (2.10) und (2.11) als Vektoren  $\mathfrak{D}_{ij}$  mit den Komponenten

$$Q_{ij}^k = -\nu \frac{\partial \overline{u_i u_j}}{\partial x_k} + \overline{u_k u_i u_j} + (\delta_{jk} u_i + \delta_{ik} u_j) \frac{\overline{p}}{\varrho} \quad (5.1)$$

auf, so gilt

$$\sum_{k=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_k} \left[ -\nu \frac{\partial \overline{u_i u_j}}{\partial x_k} + \overline{u_k u_i u_j} + (\delta_{jk} u_i + \delta_{ik} u_j) \frac{\overline{p}}{\varrho} \right] = \text{div } \mathfrak{D}_{ij}. \quad (5.2)$$

Diese Glieder lassen sich daher bei der Integration von (2.10), (2.11) bzw. (2.13) über ein geschlossenes Raumgebiet nach dem GAUSS'schen Integralsatz in Oberflächen-Integrale überführen. Aus dieser Eigenschaft kann man eindeutig folgern, daß diese Terme einen Transport des statistischen Merkmals  $\overline{u_i u_j}$  bzw. der kinetischen Energie beschreiben, kurz gesagt, eine turbulente Diffusion von  $u_i u_j$  bzw. eine Energiediffusion ausdrücken. Diese Vorgänge werden durch Korrelationen zwischen drei Geschwindigkeitskomponenten, durch Korrelationen zwischen Druck- und Geschwindigkeitsschwankungen, sowie durch Zähigkeitseinflüsse bewirkt und haben ihre Ursache in räumlicher Inhomogenität der Turbulenz. Obgleich diese Glieder in manchen Fällen für den gesamten Mechanismus der Strömungsvorgänge von großer Wichtigkeit sind, gibt es auch Strömungen oder zumindest gewisse Gebiete im Strömungsraum, in denen diese Diffusionen verschwinden oder vernachlässigbaren Einfluß haben. Im folgenden Abschnitt wollen wir eine solche Strömung näher behandeln und deshalb die Diskussion über die Diffusionsglieder hier abbrechen und sie gegebenenfalls bei anderer Gelegenheit fortsetzen.

### 6. Turbulente, scherende Parallelströmung.

Als Beispiel für die Anwendung der angegebenen Beziehungen wollen wir die scherende Parallelströmung näher untersuchen, bei der die stationäre Grundströmungsgeschwindigkeit mit der  $x_1$ -Achse zusammenfällt und nur eine Funktion von  $x_2$  ist. Zur weiteren Vereinfachung des Problems werden die Energiediffusionsanteile gleich Null gesetzt. Streng ist dies natürlich nur in Spezialfällen zulässig, z.B. bei der universellen turbulenten Wandströmung, bei der die Schubspannung konstant und die Zähigkeit sehr klein ist. Eine solche Rechnung ohne die Diffusionsanteile veranschaulicht aber sehr gut das Wesentliche einer turbulenten, scherenden Strömung. Im rechteckigen Kanal gewonnen

Meßergebnisse von H. REICHARDT <sup>14</sup> und J. LAUFER <sup>15</sup> ermöglichen einen Vergleich mit der Theorie. Dabei wird der hier behandelte Fall nur in den äußeren Regionen realisiert, während die Strömung in der mittleren Kanalzone in erheblichem Maße von den hier vernachlässigten Diffusionsgliedern beeinflußt wird.

Die Energiegleichungen (2.11) reduzieren sich auf

$$\left. \begin{aligned} \overline{u_1 u_2} \frac{dU_1}{dx_2} - \frac{1}{\varrho} \overline{\dot{p} \frac{\partial u_1}{\partial x_1}} + \nu \sum_{k=1}^3 \left( \overline{\frac{\partial u_1}{\partial x_k}}^2 \right) &= 0, \\ - \frac{1}{\varrho} \overline{\dot{p} \frac{\partial u_2}{\partial x_2}} + \nu \sum_{k=1}^3 \left( \overline{\frac{\partial u_2}{\partial x_k}}^2 \right) &= 0, \\ - \frac{1}{\varrho} \overline{\dot{p} \frac{\partial u_3}{\partial x_3}} + \nu \sum_{k=1}^3 \left( \overline{\frac{\partial u_3}{\partial x_k}}^2 \right) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (6.4)$$

Aus diesen Gleichungen geht hervor, daß die gesamte kinetische Energie, die aus der Grundströmung über die REYNOLDS-Spannung  $-\varrho \overline{u_1 u_2}$  in Turbulenzenergie übergeführt wird, unmittelbar nur in Längsschwankungsenergie  $\varrho \overline{u_1^2} / 2$  verwandelt wird. Diese den Längsschwankungen zugeführte Energie wird teils von der  $u_1$ -Komponente in Wärme dissipiert, teils durch den Ausdruck  $\overline{\dot{p} \frac{\partial u_1}{\partial x_1}}$  auf die  $u_2$ - und  $u_3$ -Komponente übertragen und so zur Aufrechterhaltung der im Mittel stationären  $u_2$ - und  $u_3$ -Schwankungen verwendet. Daß eine Energieübertragung von der  $u_1$ -Schwankung auf die übrigen Schwankungskomponenten stattfindet, folgt aus der Tatsache, daß die Dissipationsbeiträge  $\nu \sum_{k=1}^3 \overline{(\frac{\partial u_i}{\partial x_k})^2}$  nur positiv sein können. Die Addition aller drei Gleichungen (6.4) ergibt die Bilanz der Gesamtenergie der turbulenten Bewegung gemäß (2.13)

$$\overline{u_1 u_2} \frac{dU_1}{dx_2} + \nu \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 \overline{\left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \right)^2} = 0. \quad (6.2)$$

Zur Bestimmung der Korrelationsfunktion  $\overline{u_1 u_2}$  brauchen wir noch eine weitere Gleichung, die wir aus (2.10) mit  $i=1$ ,  $j=2$  bekommen:

$$\overline{u_2^2} \frac{dU_1}{dx_2} - \frac{1}{\varrho} \overline{\dot{p} \left( \frac{\partial u_1}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \right)} + 2\nu \sum_{k=1}^3 \overline{\frac{\partial u_1}{\partial x_k} \frac{\partial u_2}{\partial x_k}} = 0. \quad (6.3)$$

Diese Gleichung ersetzt die sonst üblicherweise auf der Vorstellung basierende Beziehung, daß sich die turbulente Schubspannung auf einen Impulstransport zurückführen läßt, der dem Geschwindigkeitsgradienten

$dU_1/dx_2$  proportional ist:

$$\overline{u_1 u_2} = -\varepsilon \frac{dU_1}{dx_2}$$

Dabei ist  $\varepsilon$  die sog. Austauschgröße, die die Dimension einer kinematischen Zähigkeit hat.

Nach Einführung der Ansätze (3.7), (3.10), (4.8) und (4.10) in (6.1), (6.2) und (6.3) lassen sich die Schwankungsquadrate und die Korrelation berechnen, wenn man  $dU_1/dx_2$  und  $L$  als vorgegebene Größen ansieht. Dabei setzen wir speziell für die Korrelationen zwischen Druckschwankungen und Geschwindigkeitsableitungen

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\rho} \overline{\rho \frac{\partial u_1}{\partial x_1}} &= a_{11}^{21} \frac{dU_1}{dx_2} + 22c_{11}^{21} \frac{d^2 U_1}{dx_2^2} - \frac{k_p}{2} \frac{1}{L} E \left( \overline{u_1^2} - \frac{2}{3} E \right), \\ \frac{1}{\rho} \overline{\rho \frac{\partial u_2}{\partial x_2}} &= a_{12}^{22} \frac{dU_1}{dx_2} + 22c_{12}^{22} \frac{d^2 U_1}{dx_2^2} - \frac{k_p}{2} \frac{1}{L} E \left( \overline{u_2^2} - \frac{2}{3} E \right), \\ \frac{1}{\rho} \overline{\rho u_3} &= a_{13}^{23} \frac{dU_1}{dx_2} + 22c_{13}^{23} \frac{d^2 U_1}{dx_2^2} - \frac{k_p}{2} \frac{1}{L} E \left( \overline{u_3^2} - \frac{2}{3} E \right), \\ \frac{1}{\rho} \overline{\rho \left( \frac{\partial u_1}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_1} \right)} &= (a_{12}^{21} + a_{11}^{22}) \cdot \frac{dU_1}{dx_2} + \\ &\quad + (22c_{12}^{21} + 22c_{11}^{22}) \frac{d^2 U_1}{dx_2^2} - k_p \frac{1}{L} E \overline{u_1 u_2}. \end{aligned} \right\} \quad (6.4)$$

Zur Abschätzung der Größen  $a_{11}^{21}$  und  $22c_{11}^{21}$  werden folgende Überlegungen angestellt: Wegen (3.11) gilt zunächst  $\sum_{i=1}^3 a_{i1}^{21} = 2 \overline{u_1 u_2}$ , da erfahrungsgemäß die  $u_1$ -Schwankung im Mittel wesentlich größer als die  $u_2$ -Schwankung ist, so schätzen wir auf Grund der Ergebnisse für isotrope Turbulenz

$$a_{11}^{21} = 0,4 \overline{u_1 u_2} \quad (6.4a)$$

und demgemäß für große REYNOLDS-Zahlen

$$22c_{11}^{21} = -0,104 \overline{u_1 u_2} L^2. \quad (6.4b)$$

Aus der Kontinuitätsbedingung (3.12) folgt weiter

$$\begin{aligned} a_{12}^{22} - a_{13}^{23} &= 0,4 \overline{u_1 u_2}, \\ 22c_{12}^{22} + 22c_{13}^{23} &= +0,104 \overline{u_1 u_2} L^2. \end{aligned}$$

Da im vorliegenden Falle weitere Kenntnisse über die Struktur der Turbulenz einstweilen fehlen, setzen wir

$$\left. \begin{aligned} a_{12}^{22} &= a_{13}^{23} = -0,2 \overline{u_1 u_2}, \\ 22c_{12}^{22} &= 22c_{13}^{23} = 0,052 \overline{u_1 u_2} L^2. \end{aligned} \right\} \quad (6.4c)$$



Durch diese Vereinfachung werden die Gleichungen der Schwankungsenergie der  $u_2$ - und  $u_3$ -Komponente nach (6.1) identisch, so daß sich  $\overline{u_2^2} = \overline{u_3^2}$  ergibt.

An Hand der Rechnungen für isotrope Turbulenz bekommt man weiter die Werte

$$a_{11}^{22} = 0,8 \overline{u_2^2}, \quad {}_{22}c_{11}^{22} = 0,62 \overline{u_2^2} L^2. \quad (6.4d)$$

Zur Abschätzung von  $a_{12}^{21}$  muß man die Kontinuitätsgleichung (3.12) und die Vertauschungsregeln (3.13) zu Hilfe nehmen:

$$a_{11}^{11} + a_{12}^{12} + a_{13}^{13} = 0,$$

$$a_{21}^{21} + a_{22}^{22} + a_{23}^{23} = 0,$$

$$a_{31}^{31} + a_{32}^{32} + a_{33}^{33} = 0.$$

Da man wegen der in (6.4c) gemachten Vereinfachung, die auf  $\overline{u_2^2} = \overline{u_3^2}$  führte, konsequenterweise auch  $a_{22}^{22} = a_{33}^{33}$  setzen wird, so folgt aus diesem Gleichungssystem

$$a_{12}^{21} = -\frac{1}{2} a_{11}^{11} = -0,2 \overline{u_1^2}. \quad (6.4e)$$

Durch die gleichen Rechnungen erhält man schließlich noch

$${}_{22}c_{12}^{21} = -\frac{1}{2} {}_{22}c_{11}^{11} = 0,052 \overline{u_1^2} L^2. \quad (6.4f)$$

Bevor wir uns jetzt den Lösungen des Systems (6.1) zuwenden, wollen wir prüfen, inwieweit vorliegende Messungen unsere Theorie und dabei getroffene Vereinfachungen qualitativ bestätigen. Zunächst zeigen die Versuche [14, 15] für die Schwankungen  $u_1$  wesentlich größere Werte als für die übrigen Komponenten. Da aus (6.1) streng zu folgern war, daß ein Energieübergang von  $u_1$  auf  $u_2$  und  $u_3$  stattfindet, so ergibt sich in Übereinstimmung mit den Aussagen von Abschnitt 3 ein Energieaustausch von den Schwankungskomponenten stärkerer Intensität an solche schwächerer Intensität. Ferner wird weitgehend die Gleichheit der Schwankungsquadrate  $\overline{u_2^2}$  und  $\overline{u_3^2}$  durch die Experimente von J. LAUFER [15] bestätigt. Schließlich bestätigen noch die von J. LAUFER gemessenen Spektren das Vorhandensein der lokalen Isotropie. Diese Spektren zeigen oberhalb einer gewissen Frequenz zwar noch eine gewisse Schwankungsintensität, aber keine Korrelation, was für Isotropie in diesem Frequenzgebiet spricht. Das aus den zweiten Momenten der Spektren errechnete Verhältnis  $\frac{\overline{\left(\frac{\partial u_1}{\partial x_1} \frac{\partial u_2}{\partial x_1}\right)}}{\overline{\left(\frac{\partial u_1}{\partial x_1}\right)^2}} \sim \frac{1}{s}$  läßt allerdings darauf schließen, daß der Betrag  $r \sum_{k=1}^3 \frac{\overline{\frac{\partial u_1}{\partial x_k} \frac{\partial u_2}{\partial x_k}}}{\overline{\frac{\partial u_1}{\partial x_k} \frac{\partial u_1}{\partial x_k}}}$  tatsächlich größer ist, als man aus (4.10) bei entsprechenden REYNOLDS-Zahlen rechnerisch

erhält. Lokale Isotropie wurde ferner im turbulenten Nachlauf eines Zylinders von A. A. TOWNSEND <sup>16</sup> und am Rande eines zylindrischen Strahles von S. CORRSIN <sup>17</sup> experimentell nachgewiesen. Aus der Theorie der lokalen Isotropie folgt übrigens noch, daß bei großen Reynoldszahlen von der der Längsschwankung  $u_1$  zugeführten Energie  $\frac{1}{3}$  unmittelbar dissipiert wird,  $\frac{2}{3}$  aber durch das Glied  $\overline{p \frac{c u_1}{c x_1}}$  an die übrigen Komponenten abgegeben werden.

Wir wenden unsere Rechnungen zunächst auf den Fall sehr großer REYNOLDS-Zahlen an, bei denen die von der Zähigkeit abhängigen Glieder gestrichen werden dürfen. Wir untersuchen die universelle Wandströmung, bei welcher zwischen der Grundströmungsgeschwindigkeit  $U$  und dem Wandabstand  $x_2$  das bekannte logarithmische Gesetz besteht, so daß zwischen der dritten und der ersten Ableitung die Beziehung

$$\frac{d^3 U_1}{dx_2^3} = \frac{2}{x_2^2} \frac{dU_1}{dx_2}$$

gilt. Aus der zweiten Gleichung von (6.1) folgt dann nach Elimination von  $\overline{u_1 u_2} \frac{dU_1}{dx_2}$  mit (6.2)

$$\frac{\overline{u_2^2}}{L} = \frac{2}{3} \left[ 1 - \frac{c}{k_p} \left( 0,4 + 0,312 \frac{L^2}{x_2^2} \right) \right]. \quad (6.5)$$

Über die Größe von  $k_p$ , über die wir bislang nichts wissen, gewinnen wir hier den ersten Anhalt. Da  $\overline{u_2^2}$  nur positiv sein kann, muß  $k_p > 0,4$  sein. Für  $\overline{u_1^2}$  gilt dann

$$\frac{\overline{u_1^2}}{L} = \frac{2}{3} \left[ 1 + 2 \frac{c}{k_p} \left( 0,4 + 0,312 \frac{L^2}{x_2^2} \right) \right]. \quad (6.6)$$

Führt man (6.5) und (6.6) in (6.3) und (6.2) ein, so erhält man nach einigen Rechnungen

$$\frac{\tau}{\rho} = -\overline{u_1 u_2} = \left( \frac{2}{3 k_p} \right)^{\frac{3}{2}} \left\{ \left( 0,2 - 1,24 \frac{L^2}{x_2^2} \right) \left[ 1 - \frac{c}{k_p} \left( 0,4 + 0,312 \frac{L^2}{x_2^2} \right) \right] + \left( 0,2 - 0,4 \frac{L^2}{x_2^2} \right) \left[ 1 + 2 \frac{c}{k_p} \left( 0,4 + 0,312 \frac{L^2}{x_2^2} \right) \right] \right\}^{\frac{3}{2}} \frac{1}{c} L^2 \left| \frac{dU_1}{dx_2} \frac{dU_1}{dx_2} \right|. \quad (6.7)$$

Für  $L/x_2 = \text{const}$  entspricht diese Formel ganz dem PRANDTLscher Mischungswegansatz. Legt man die Länge  $L$  so fest, daß sie gleich dem Mischungsweg ist, also  $L \sim 0,4 x_2$ , so wird

$$\left( 0,122 - \frac{1 + 0,9 \frac{c}{k_p}}{k_p c} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{c^2} = 1, \quad (6.8)$$

$$c = \left[ 0,122 \frac{c}{k_p} \left( 1 + 0,9 \frac{c}{k_p} \right) \right]^{\frac{2}{3}}.$$

und mithin

Bei dieser Festlegung von  $L$  ist somit eine Beziehung zwischen den Größen  $c$  und  $k_p$  hergestellt. Nimmt man beispielsweise einen bestimmten Wert für  $c k_p$  an ( $c k_p \approx 2,5$ ), so gewinnt man aus (6.8)  $c$  und damit auch  $k_p$ . In Tabelle 1 sind solche Rechnungsergebnisse zusammengestellt und damit gleichzeitig wichtige Kenngrößen für den Vergleich mit Versuchsergebnissen angegeben.

Tabelle 1.

$c/k_p$	$c$	$k_p$	$\frac{\sqrt{\overline{u_1^2}}}{\sqrt{\tau/\rho}}$	$\sqrt{\frac{\overline{u_2^2}}{\overline{u_1^2}}} = \sqrt{\frac{u_2^2}{u_1^2}}$	$-\frac{\overline{u_1 u_2}}{\sqrt{\overline{u_1^2} \overline{u_2^2}}}$
0,5	0,162	0,324	1,802	0,731	0,421
0,6	0,194	0,323	1,750	0,689	0,475
0,7	0,228	0,326	1,708	0,648	0,530
0,8	0,262	0,327	1,674	0,610	0,585
0,9	0,298	0,321	1,646	0,573	0,644

Eine experimentelle Bestimmung der Querkorrelationsfunktion im Rohr von G. I. TAYLOR [11] ergibt für Rohrmitte  $L = \int_0^\infty g(r) dr = 0,14$  Rohrhalmmesser; dieser Wert entspricht genau der Größe des Mischungsweges nach den Auswertungen von J. NIKURADSE [18], so daß man wohl annehmen darf, daß  $L$  nach (3.15) und der Mischungsweg  $l$  bei großen REYNOLDS-Zahlen tatsächlich der Größenordnung nach übereinstimmen. Der Faktor  $c$  liegt nach Tabelle 1 allgemein etwa in der Größenordnung wie bei den Auswertungsergebnissen isotroper Turbulenz, Fig. 5. Die Auswertungen, die K. WIEGHARDT im Anschluß an die Arbeit [7] von L. PRANDTL gemacht hat, ergaben  $c \sim 0,18$  bis  $0,21$ . Der Wert  $\sqrt{\overline{u_1^2}}/\sqrt{\tau/\rho}$  liegt nach Grenzschichtmessungen etwa bei 1,7 bis 1,8 (vgl. hierzu die Arbeit von J. ROTTA [19]); die Messungen [14], [15] ergaben in diesem Punkte kein ganz einheitliches Ergebnis, die Spitzenwerte liegen zum Teil bei  $\sqrt{\overline{u_1^2}}/\sqrt{\tau/\rho} > 2$ . Das Verhältnis der Schwankungskomponenten  $\sqrt{\overline{u_2^2}}/\sqrt{\overline{u_1^2}}$  beträgt nach H. REICHARDT [14] und J. LAUFER [15]  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{3}$ . Der Korrelationskoeffizient beträgt nach den erwähnten Messungen [14], [15] 0,45 bis 0,5. Unter Beachtung aller experimentellen Befunde scheint die Rechnung mit  $c k_p = 0,7$  am besten die tatsächlichen Verhältnisse zu treffen. Man kann jedenfalls behaupten, daß die Rechnungsergebnisse im großen und ganzen sowohl qualitativ als auch quantitativ den Versuchsbeobachtungen entsprechen.

Bei Berücksichtigung der Zähigkeit ergeben sich mit der REYNOLDS-Zahl  $Re = \sqrt{E} L \nu$  der Turbulenz folgende Ausdrücke für die wichtigsten Größen bei einer einfachen scherenden Parallelströmung ( $d^2 U_1/dx_2^2$  und

höhere Ableitungen gleich Null gesetzt)

$$-\overline{u_1 u_2} = \left[ \frac{0,4}{3} \frac{2 + 0,4 \frac{c}{k_p} + 2,4 \frac{c_1 k_p}{Re}}{k_p} \right]^{\frac{1}{2}} L^2 \frac{dU_1}{dx_2} \left| \frac{dU_1}{dx_2} \right|, \quad (6.9)$$

$$Re + \frac{c_1}{k_p} = \sqrt{\frac{0,4}{3} \frac{2 + 0,4 \frac{c}{k_p} + 2,4 \frac{c_1 k_p}{Re}}{k_p \left( c + \frac{c_1}{Re} \right)}} L^2 \frac{dU_1}{dx_2} \frac{1}{\nu}. \quad (6.10)$$

Aus diesen beiden Gleichungen läßt sich  $-\overline{u_1 u_2}$  bestimmen, wenn  $dU_1/dx_2$ ,  $L$  und  $\nu$  vorgegeben sind. Bei der Durchführung der Rechnung

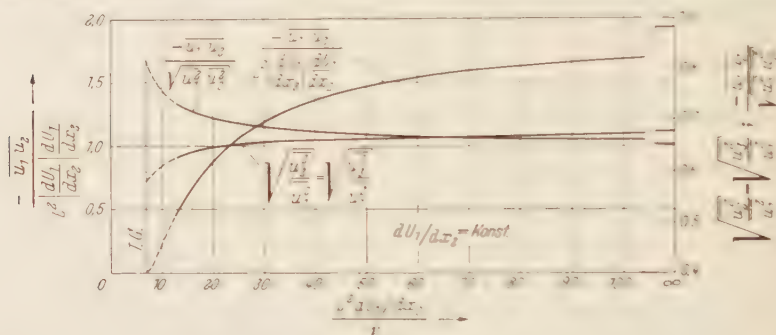


Fig. 6. Statistische Größen und Korrelation der Geschwindigkeitsschwankungen bei einer scherenden Parallelströmung.

wurde der sich für isotrope Turbulenz theoretisch ergebende Wert  $c_1 = 5,74$  zugrunde gelegt, der durch Windkanalversuche [10] auch experimentell bestätigt wurde. Die Größe  $k_p$  wurde dagegen von der  $Re$ -Zahl unabhängig angenommen, obwohl eine gewisse Abhängigkeit im allgemeinen denkbar ist. Es ist zu vermuten, daß  $k_p$  zumindest dieselbe Größenordnung im gesamten  $Re$ -Zahlbereich beibehält.

In Fig. 6 ist das Ergebnis solcher Rechnungen in dimensionsloser Form dargestellt, indem  $-\overline{u_1 u_2} / L^2 \frac{dU_1}{dx_2} \left| \frac{dU_1}{dx_2} \right|$  über der  $Re$ -Zahl  $\frac{L^2}{\nu} \frac{dU_1}{dx_2}$  aufgetragen ist. In diesem Diagramm stellt sich der Fall  $Re \rightarrow \infty$  durch die Gerade  $-\overline{u_1 u_2} / L^2 \frac{dU_1}{dx_2} \left| \frac{dU_1}{dx_2} \right| = 1,93$  dar. Mit abnehmender  $Re$ -Zahl fällt dann  $-\overline{u_1 u_2}$  bis auf Null ab. Das bemerkenswerte Ergebnis, daß

unterhalb einer gewissen REYNOLDS-Zahl  $\frac{L^2}{\nu} \frac{dU_1}{dx_2}$  kein stationärer turbulenter Gleichgewichtszustand bestehen kann, läßt sich auch an



der Gesamtenergiegleichung (6.2) herleiten. Nach der CAUCHY-SCHWARZschen Ungleichung ist nämlich

$$(\overline{u_1 u_2})^2 < \overline{u_1^2} \overline{u_2^2}.$$

Da die Dissipation in (6.2) stets positiv ist, wird  $\overline{u_1 u_2}$  bei positivem  $dU_1/dx_2$  immer negativ. Ferner ist wegen (2.12)

$$E > \frac{\overline{u_1^2} + \overline{u_2^2}}{2}; \quad \text{also} \quad \overline{u_2^2} < 2E - \overline{u_1^2}$$

und somit

$$(\overline{u_1 u_2})^2 < \overline{u_1^2} (2E - \overline{u_1^2}) < E^2.$$

Mithin, wenn  $dU_1/dx_2$  positiv ist:

$$0 < -\overline{u_1 u_2} < E.$$

Nach dem Ansatz (4.8) ist

$$\sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \right)^2 > c_1 \frac{E}{L^2},$$

damit folgt weiter aus (6.2)

$$E \frac{dU_1}{dx_2} > -\overline{u_1 u_2} \frac{dU_1}{dx_2} = \nu \sum_{i=1}^3 \sum_{k=1}^3 \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \right)^2 > \nu c_1 \frac{E}{L^2}, \quad (6.11)$$

so daß man als rohe Abschätzung für die Grenze eines möglichen, im Mittel stationären, turbulenten Strömungszustandes

$$\left( \frac{L^2}{\nu} \frac{dU_1}{dx_2} \right)_{\text{T.G.}} > c_1 \quad (6.12)$$

erhält. Der Wert dieser Abschätzung liegt darin, daß auf die meisten Voraussetzungen der Abschnitte 3 und 4 verzichtet werden kann, um die qualitative Richtigkeit der in Fig. 6 dargestellten Kurven nachzuweisen. Der genauere Wert für die „Turbulenzgrenze“ ergibt sich nach Formel (6.10) für  $\lim Re \rightarrow 0$  zu

$$\left( \frac{L^2}{\nu} \frac{dU_1}{dx_2} \right)_{\text{T.G.}} = 1,77 c_1 = 6,94. \quad (6.13)$$

Unterhalb dieser Turbulenzgrenze ist nur eine laminare Strömung möglich, während oberhalb dieser Grenze sowohl laminare als auch turbulente Strömung bestehen kann. Diese Tatsache ist unter Umständen für die Frage des Überganges der laminaren in die turbulente Strömung bedeutungsvoll.

In Fig. 6 sind noch der Korrelationskoeffizient

$$-\frac{\overline{u_1 u_2}}{\sqrt{\overline{u_1^2} \overline{u_2^2}}} = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{\frac{0,4}{3} \left( 2 + 0,4 \frac{c}{k_p} + 2,4 \frac{c_1/k_p}{Re} \right) \left( \frac{c}{k_p} + \frac{c_1/k_p}{Re} \right)}{\left( 1 + 0,8 \frac{c}{k_p} + 1,8 \frac{c_1/k_p}{Re} \right) \left( 1 - 0,4 \frac{c}{k_p} + 0,6 \frac{c_1/k_p}{Re} \right)}} \quad (6.14)$$

und das Verhältnis

$$\sqrt{\frac{\overline{u_2^2}}{\overline{u_1^2}}} = \sqrt{\frac{1 - 0,4 \frac{c}{k_p} + 0,6 \frac{c_1/k_p}{Re}}{1 + 0,8 \frac{c}{k_p} + 1,8 \frac{c_1/k_p}{Re}}} \quad (6.15)$$

über der REYNOLDS-Zahl  $\frac{v}{\nu} \frac{d x_2}{d x_1}$  aufgetragen. Der Korrelationskoeffizient nimmt zu, wenn die REYNOLDS-Zahl kleiner wird, was qualitativ durch die Messungen von J. LAUFER [15] bestätigt wird; dagegen nimmt  $\sqrt{\overline{u_2^2}/\overline{u_1^2}}$  mit  $Re$  ab.

### Anhang.

Die Korrelation zwischen den Schwankungen der Geschwindigkeitskomponente  $u_i$  am Punkt  $0(\mathbf{r})$  und  $u_m$  am Punkt  $0'(\mathbf{r} + \mathbf{r})$  werde mit

$$R_i^m(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = \overline{u_i(\mathbf{r}) u_m(\mathbf{r} + \mathbf{r})} \quad (A.1)$$

bezeichnet. In einer homogenen Turbulenz, bei der alle statistischen Merkmale vom Ortsvektor  $\mathbf{r}$  unabhängig sind, ist diese Funktion nur vom Vektor  $\mathbf{r}$  abhängig und es ergibt sich durch Differentiation die bekannte Beziehung (vgl. die Arbeit von v. KÁRMÁN und HOWARTH [20])

$$\frac{\partial u_i(\mathbf{r})}{\partial x_j} \frac{\partial u_m(\mathbf{r} + \mathbf{r})}{\partial x_l} = - \frac{\partial^2 R_i^m(\mathbf{r})}{\partial \xi_j \partial \xi_l}, \quad (A.2)$$

wobei  $\xi_i$  die Komponenten von  $\mathbf{r}$  sind. Diese Beziehung kann man in der Regel auch im allgemeinen Fall nichthomogener Turbulenz näherungsweise als gültig ansehen. Damit ergeben sich die Koeffizienten von (3.10) zu

$$a_{lj}^{m1} = - \frac{1}{2\pi} \int_{(\text{Vol})} \frac{\partial^2 R_i^m(\mathbf{r})}{\partial \xi_l \partial \xi_j} \frac{d \text{Vol}}{r}, \quad (A.3)$$

$${}_n b_{lj}^{mi} = - \frac{1}{2\pi} \int_{(\text{Vol})} \frac{\partial^2 R_i^m(\mathbf{r})}{\partial \xi_l \partial \xi_j} \xi_n \frac{d \text{Vol}}{r}, \quad (A.4)$$

$${}_n k_{lj}^{cm1} = - \frac{1}{4\pi} \int_{(\text{Vol})} \frac{\partial^2 R_i^m(\mathbf{r})}{\partial \xi_l \partial \xi_j} \xi_n \xi_k \frac{d \text{Vol}}{r}. \quad (A.5)$$

Aus (A.3) ergibt sich weiter

$$\sum_{j=1}^3 a_{jj}^{m_i} = -\frac{1}{2\pi} \int_{\text{Vol}} \left( \frac{\partial^2}{\partial \xi_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial \xi_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial \xi_3^2} \right) R_i^m(\mathbf{r}) \frac{d \text{Vol}}{r}. \quad (\text{A.6})$$

Nach dem GREENSchen Satz folgt hieraus die Beziehung (3.11):

$$\sum_{j=1}^3 a_{jj}^{m_i} = 2R_i^m(0) = 2\overline{u_i u_m}. \quad (\text{A.7})$$

Die  $a_{ij}^{m_i}$  können nur dann von Null verschiedene Werte haben, wenn die Funktion  $R_i^m(\mathbf{r})$  nicht symmetrisch ist. Mit der Relation

$$R_i^m(\mathbf{r}, \mathbf{r}) = R_i^m(\mathbf{r}, -\mathbf{r}), \quad (\text{A.8})$$

die für homogene Turbulenz streng, für nichthomogene nur näherungsweise gilt, folgen aus (A.3), (A.4) und (A.5) unmittelbar die in (3.13) angegebenen Vertauschungsregeln für die Zeiger.

Bei isotroper Turbulenz beträgt die Korrelationsfunktion [20]

$$R_i^m(\mathbf{r}) = A(r) \frac{\xi_i \xi_m}{r^2} + \delta_{im} B(r), \quad (\text{A.9})$$

wobei (vgl. Fig. 4)

$$\left. \begin{aligned} A(r) &= \overline{u_i^2} [f(r) - g(r)] = -\frac{\overline{u_i^2}}{2} r \frac{df}{dr} \\ B(r) &= \overline{u_i^2} g(r) = \overline{u_i^2} f(r) - A(r) \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.10})$$

ist. Die Funktion  $f(r)$  steht mit dem Energiespektrum  $F(k)$ , wobei  $k$  die Wellenzahl ist, in folgendem Zusammenhang [13]:

$$\overline{u_i^2} f(r) = \int_0^\infty \frac{2F(k)}{(rk)^2} \left( \frac{\sin rk}{rk} - \cos rk \right) dk. \quad (\text{A.11})$$

Die verschiedenen Integralmomente, die bei der Quadratur von (A.3) und (A.5) auftreten, errechnen sich zu

$$\int_0^\infty A(r) \frac{dr}{r} = -\frac{\overline{u_i^2}}{2} \int_0^\infty \frac{df(r)}{dr} dr = \frac{\overline{u_i^2}}{2} f(0) = \frac{\overline{u_i^2}}{2}, \quad (\text{A.12})$$

$$\int_0^\infty A(r) r dr = -\frac{\overline{u_i^2}}{2} \int_0^\infty r^2 \frac{df(r)}{dr} dr = \overline{u_i^2} \int_0^\infty f(r) r dr \quad (\text{A.13 a})$$

und weiter mit (A.11)

$$\int_0^\infty A(r) r dr = 2 \int_0^\infty \frac{F(k)}{k^2} dk, \quad (\text{A.13 b})$$

$$\int_0^\infty B(r) r dr = \overline{u_i^2} \int_0^\infty f(r) r dr - \int_0^\infty A(r) r dr = 0. \quad (\text{A.14})$$

Der Wert (A.12) ist von der speziellen Form der Korrelationsfunktion  $f(r)$  und mithin von der  $Re$ -Zahl unabhängig. Daher hängen die Werte  $a_{ij}^{m1}$  bei isotroper Turbulenz nicht von der REYNOLDS-Zahl ab. Der Ausdruck (A.13) ist hingegen vom Energiespektrum und damit von der REYNOLDS-Zahl  $Re = \frac{\bar{u} L}{\nu}$  abhängig. Für sehr große  $Re$ -Zahlen, bei denen das Spektrum bei kleinen Wellenzahlen der Form  $\lim_{k \rightarrow 0} F(k) \sim k^4$ , bei großen Wellenzahlen der Form  $F(k) \sim k^{-5}$  gehorcht, ergibt sich unter Zugrundelegung der Rechnungen von J. ROTTA [12]

$$\int_0^{\infty} \frac{F(k)}{k^2} dk = 2,72 \bar{u}_i^2 L^2. \quad (\text{A.15})$$

Für kleine  $Re$ -Zahlen, bei denen das Spektrum die Form

$$F(k) = \frac{128}{\pi^3} \bar{u}_i^2 L^5 k^4 e^{-4 \pi L^2 k^2}$$

annimmt, ist

$$\int_0^{\infty} \frac{F(k)}{k^2} dk = \frac{4}{\pi} \bar{u}_i^2 L^2. \quad (\text{A.16})$$

Legt man in (A.3), (A.4) und (A.5) die Ansätze (A.9) und (A.10) zugrunde, so führen die Quadraturen unter Benutzung von (A.12), (A.13), (A.14), (A.15) und (A.16) auf die in Abschnitt 3 angegebenen Größen.

### Literatur.

- [1] PRANDTL, L.: Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. **1945**, 6. — [2] BATCHELOR, G. K.: Proc. roy. Soc., Lond. A **186**, 480 (1946). — [3] CHOU, P. Y.: Quart. Appl. Math. **3**, 38 (1945). — [4] WEIZSÄCKER, C. F. v.: Z. Physik **124**, 614 (1948). — [5] KOLMOGOROFF, A. N.: C. R. Acad. Sci., USSR. **30**, 304 (1941). — [6] BATCHELOR, G. K.: Proc. Cambridge philos. Soc. **43**, 533 (1947). — [7] DRYDEN, H. L., G. B. SCHUBAUER, W. C. MOCK jr. and H. K. SKRAMSKAD: NACA Rep. No. 581. 1937. — [8] SIMMONS, L. F. G., and C. SALTER: Proc. roy. Soc., Lond. A **165**, 73 (1938). — [9] BATCHELOR, G. K., and A. A. TOWNSEND: Proc. roy. Soc., Lond. A **193**, 539 (1948). — [10] BATCHELOR, G. K., and A. A. TOWNSEND: Proc. roy. Soc., Lond. A **194**, 527 (1948). — [11] TAYLOR, G. I.: Proc. roy. Soc., Lond. A **157**, 537 (1936). — [12] ROTTA, J.: Ing.-Arch. **18**, 60 (1950). — [13] HEISENBERG, W.: Z. Physik **124**, 628 (1948). — [14] REICHARDT, H.: Naturwiss. **26**, 404 (1938). — [15] LAUFER, J.: N.A.C.A. Bull. (Tech. Note 2123) **1950**. — [16] TOWNSEND, A. A.: Austral. J. Sci. Res. A **1**, 161 (1948). — [17] CORRSIN, S. T., and M. S. UBEROI: N.A.C.A. Bull. (Tech. Note 2124) **1950**. — [18] NIKURADSE, J.: VDI-Forsch.-Heft **1932**, 356. — [19] ROTTA, J.: Mitt. M.P.Inst. Strömungsforsch. **1950**, Nr. 1. — [20] KÁRMÁN, Th. v., and L. HOWARTH: Proc. roy. Soc., Lond. A **164**, 192 (1938).

Göttingen, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung.



## Erzeugung von Photonen beim Zusammenstoß von Nukleonen.

Von

REINHARD OEHME, Göttingen.

Mit 7 Figuren im Text.

(Eingegangen am 28. Februar 1951.)

Im I. Teil wird im Anschluß an eine Arbeit von HEISENBERG über die Entstehung von Mesonen in Vielfachprozessen das Spektrum der Zerfallsphotonen von neutralen Mesonen beim Zusammenstoß von Nukleonen berechnet, und zwar erstens für den Zerfall in zwei Quanten und zweitens für den Übergang eines neutralen Teilchens vom Spin 1 in drei Photonen. Der Vergleich mit den Experimenten bei mittleren Stoßenergien zeigt, daß nur der Prozeß  $\pi^0 \rightarrow 2\gamma$  in Frage kommt und damit das  $\pi^0$ -Meson den Spin 0 hat. Weiter wird das Spektrum der Zerfallsphotonen in den obersten Schichten der Atmosphäre berechnet. Aus dem Vergleich mit der gemessenen Energieverteilung kann man auf den Abfall des differentiellen Erzeugungsspektrums der  $\pi$ -Mesonen im Schwerpunktsystem schließen, der sich proportional zu  $k^{-1,6 \pm 0,2}$  ergibt. Der Exponent ist ein Maß für die Stärke der nichtlinearen Wechselwirkung der Mesonen in dem sich beim Stoß ablösenden Wellenpaket.

Im II. Teil werden die übrigen Photonenerzeugungsprozesse behandelt, nämlich die Abstrahlung der entstehenden geladenen Mesonen und die Bremsstrahlung der Nukleonen; auch für Stöße sehr hoher Energie, die zu großen Luftschauern Anlaß geben. Für beide Prozesse hängt die Photonenausbeute bei hohen Stoßenergien wesentlich davon ab, welchen Spin man den geladenen  $\pi$ -Mesonen zuschreibt, und zwar ist sie für Spin 1 größer als für Spin 0. Daraus ergeben sich Möglichkeiten zur Entscheidung zwischen beiden Spinwerten.

### Einleitung.

Es gibt viele Experimente, die darauf hindeuten, daß beim Zusammenstoß zweier hochenergetischer Nukleonen mehrere neue Teilchen erzeugt werden. Primär entstehen dabei solche Teilchen, die dem Kraftfeld zwischen den beiden stoßenden Nukleonen entsprechen. Die Differenz der Mesonenfelder vor und nach dem Stoß wird in Form von reellen Mesonen ausgestrahlt, d.h. ein Teil der kinetischen Energie der Nukleonen geht in das Mesonenfeld. (Mit „Mesonen“ sind hier die  $\pi$ -Mesonen gemeint sowie andere Mesonen, die eine direkte starke Kopplung mit den Nukleonen haben.) Neben diesen Teilchen des Kernfeldes können sekundär noch Photonen und bei sehr hohen Energien möglicherweise Nukleon-Antinukleon-Paare erzeugt werden. Auf Grund der Kopplung des Nukleons mit dem elektromagnetischen Feld durch Ladung und das magnetische Moment vom Proton bzw. das magnetische Moment des

Neutrons entstehen Photonen auch direkt als gewöhnliche Bremsstrahlung. Das wirklich zu beobachtende Lichtquantenspektrum besteht also aus Beiträgen verschiedener Prozesse, deren relativer Anteil von der Stoßenergie abhängt. Neben der schon erwähnten Bremsstrahlung bekommt man noch Photonen durch Abstrahlung der beim Stoß entstehenden schnellen geladenen Teilchen und weiter beim Zerfall von neutralen Mesonen, die zusammen mit den geladenen erzeugt werden. Gerade der letztere Prozeß trägt den Hauptteil der Photonenausbeute. Wegen der endlichen Lebensdauer der neutralen Mesonen fällt die Entstehung dieser Photonen nicht mit dem eigentlichen Stoßereignis zusammen; wenn man ein bestimmtes Spektrum und ein Zerfallschema für die neutralen Mesonen zugrunde legt, so ist damit auch die Energieverteilung der Zerfallsphotonen gegeben. Anders ist es bei der Abstrahlung der geladenen Mesonen. Diese Photonen entstehen bei der Beschleunigung der Mesonen, also unmittelbar beim Stoß. Ist nun die Kopplung der geladenen Mesonen mit dem elektromagnetischen Feld klein, so kann man nach der bisherigen Quantenelektrodynamik die Abstrahlung eines mit einer bestimmten Energie entstehenden Mesons berechnen. Für Mesonen vom Spin 1 wird aber bei hohen Energien, und zwar bei mehr als etwa  $1 \cdot 10^9$  eV kinetischer Energie der Mesonen im Schwerpunktsystem der stoßenden Nukleonen, die Wechselwirkung mit dem Lichtquantenfeld sehr groß, und es ist nicht mehr sinnvoll, die Entstehungsprozesse von Mesonen und Photonen zu trennen, sondern die Photonen werden ebenso wie die Mesonen aus der „Universal-mischung“ von Materie herausdampfen, die beim Stoß der beiden Nukleonen entsteht.

### **1. Entstehung von Photonen durch Zerfall neutraler Mesonen.**

Es soll nun zuerst die Photonenausbeute beim Zerfall neutraler Mesonen auf Grund eines halbempirischen Spektrums dieser Teilchen berechnet werden. Die Ergebnisse werden dann mit vorliegenden Experimenten verglichen, um zu sehen, inwieweit man schon durch diesen einen Erzeugungsprozeß die Erfahrung richtig darstellen kann.

#### **a) Das Spektrum der Zerfallsphotonen im Schwerpunktsystem.**

##### *Das Spektrum der entstehenden Mesonen.*

Eine Berechnung der Mesonenerzeugung bei Stoßen höherer Energie nach den bisherigen Feldtheorien scheitert bekanntlich an der starken Kopplung beider Felder. Das sich ablosende Wellenpaket ist so klein, seine FOURIER-Zerlegung enthält also so hohe Frequenzen, daß die Wechselwirkung der Teilchen untereinander wesentlich wird, d.h. der Einfluß der nichtlinearen Glieder der Wellengleichung wird bestimmend

und sorgt für eine Verschiebung der Energie im Spektrum nach kleineren Wellenzahlen hin. Die bisherigen Erfahrungen mit nichtlinearen Gleichungen [1] legen es nahe, bei größeren Wellenzahlen für das Spektrum der Mesonen im Schwerpunktsystem ein einfaches Potenzgesetz anzunehmen. Bei kleineren Wellenzahlen läßt sich theoretisch vorerst nichts über die Form des Spektrums aussagen. Ein besonders für spätere Rechnungen einfacher Ansatz, den wir hier zugrunde legen wollen, hat die Form

$$E(p'_0, \alpha) = A_\alpha \varepsilon' \cdot \frac{p'^2_0 - m^2}{p'_0} p'^{-\alpha}_0. \quad (1)$$

$E(p'_0, \alpha)$  ist der Erwartungswert der Energie im Mesonenspektrum zwischen den Wellenzahlen  $p'_0$  und  $p'_0 + dp'_0$ , und  $\varepsilon'$  bedeutet die gesamte beim Stoß in Mesonenenergie umgesetzte kinetische Energie der Nukleonen. Damit wird

$$A_\alpha(p'_{0\max}) = \left\{ \int_m^{p'_{0\max}} \frac{\sqrt{p'^2_0 - m^2}}{p'^{\alpha+1}_0} dp'_0 \right\}^{-1}, \quad (2)$$

wobei  $p'_{0\max}$  die größtmögliche Energie im Mesonenspektrum ist, die dem Fall entspricht, daß nur ein einziges Meson emittiert wird und beide Nukleonen mit dem halben Impuls in der entgegengesetzten Richtung wegfiegen.  $p'_{0\max}$  berechnet sich aus  $\varepsilon'$  gemäß

$$p'_{0\max} = \varepsilon' \frac{\varepsilon' + 4M}{2\varepsilon' + 4M} + \frac{m^2}{2\varepsilon' + 4M} \approx \frac{\varepsilon' + 4M}{2\varepsilon' + 4M} \varepsilon'. \quad (3)$$

Maximal steht für die Erzeugung von Mesonen die doppelte kinetische Energie eines der Nukleonen im Schwerpunktsystem zur Verfügung

$$\varepsilon'_{\max} = 2(P'_0 - M). \quad (3a)$$

Aber es wird nicht bei jedem Stoß dieser Betrag umgesetzt werden. Setzt man  $\varepsilon' = \gamma \varepsilon'_{\max}$ , so gibt  $\gamma$  den Inelastizitätsgrad des Stoßprozesses an. Für den Erwartungswert der Anzahl der Mesonen erhält man mit Gl. (1)

$$dN = A_\alpha(p'_{0\max}) \varepsilon' \frac{\sqrt{p'^2_0 - m^2}}{p'^{\alpha+2}_0} dp'_0. \quad (4)$$

Im Falle  $\alpha = 1$  ergibt sich daraus für den Erwartungswert die Anzahl der erzeugten Mesonen als Funktion der Stoßenergie der Nukleonen

$$N_1 = A_1(p'_{0\max}) \varepsilon' \int_m^{p'_{0\max}} \frac{\sqrt{p'^2_0 - m^2}}{p'^3_0} dp'_0 \quad \left. \vphantom{N_1} \right\} \quad (5)$$

$$= A_1(p'_{0\max}) \frac{\varepsilon'}{2m} \left\{ \frac{\pi}{2} - \arcsin \frac{m}{p'_{0\max}} - \frac{m}{p'_{0\max}} \left[ 1 - \left( \frac{m}{p'_{0\max}} \right)^2 \right] \right\}.$$

wobei

$$A_1(p'_{0\max}) = \left\{ \lg \frac{p'_{0\max} + p'_{\max}}{m} - \frac{p'_{\max}}{p'_{0\max}} \right\}^{-1} \quad (5a)$$

und  $p'_{0\max} = \{ p_{0\max}^2 - m^2 \}$  und  $\epsilon'$  durch (1a) und (1b) in ihrer Abhängigkeit von  $P_0'$  gegeben sind. Demnach ist die Multiplizität für den Fall  $\alpha = 1$  ungefähr proportional  $P_0'^{\frac{1}{2}} \lg \frac{P_0'}{M}$ . Bei  $\alpha = 0.5$  führt die exakte Integration (5) zu elliptischen Funktionen und für die Zwischenwerte ist sie nur numerisch auszuführen. Man bekommt im Grenzfall hoher Stoßenergien

$$N_\alpha = A_\alpha(p'_{0\max}) \frac{\epsilon'}{\alpha} \left( \frac{1}{m^\alpha} - \frac{1}{p_{0\max}^{\alpha-1}} \right), \quad (5b)$$

wenn  $p'_{0\max} \gg m$ ; wobei der Koeffizient gegeben ist durch

$$A_{\alpha < 1}(p'_{0\max}) \approx (1 - \alpha) p_{0\max}^{\alpha-1}$$

$$A_{\alpha > 1}(p'_{0\max}) \approx (\alpha - 1) m^{\alpha-1}.$$

Aus (3) und  $\epsilon' = \gamma \{ 2M(M + P_0') - 2M^2 \}$  sieht man, daß die Multiplizität bei Energien, die groß sind gegen die Ruhemasse des Nukleons für  $\alpha < 1$  etwa wie  $P_0'^{\alpha-1}$  anwächst und für  $\alpha = 1$  mit  $P_0'$  geht. Weiter enthält der Ausdruck für die Multiplizität noch den Inelastizitätskoeffizienten  $\gamma$  als Parameter bzw. seinen Mittelwert, wenn die Formel sich auf eine große Zahl von Stoßereignissen einer bestimmten Energie bezieht. Der Wert von  $\gamma$  hängt sicherlich davon ab, ob es sich um einen zentralen Stoß handelt, oder die Mesonen-Wolken der beiden stoßenden Nukleonen nur mit einem Teil ihres Volumens einander durchdringen, wobei ein größerer Teil der insgesamt umsetzbaren Energie als kinetische Energie den beiden Nukleonen verbleibt [2].

Für die mittlere Energie  $\bar{p}_0' = \epsilon' / \int dN$  im Mesonenspektrum bekommt man

$$\begin{aligned} \bar{p}_0' &= 2m \left\{ \lg \frac{p'_{0\max} + p'_{\max}}{m} - \frac{p'_{\max}}{p'_{0\max}} \right\} \times \\ &\times \left\{ \frac{\pi}{2} - \arcsin \frac{m}{p'_{0\max}} - \frac{m}{p'_{0\max}} \left[ 1 - \left( \frac{m}{p'_{0\max}} \right)^2 \right]^{-1} \right\}^{-1} \\ &\approx \frac{4m}{\pi} \left\{ \lg \frac{2p'_{0\max}}{m} - 1 \right\} \end{aligned} \quad (6)$$

für  $\alpha = 1$  und  $p'_{0\max} \gg m^2$ . Entsprechend wird für  $\alpha > 1$

$$\bar{p}_0' \approx \frac{m}{\alpha - 1}; \quad (6a)$$

ist also  $\alpha$  größer als 1 oder auch gleich 1, so entstehen die meisten Mesonen im Schwerpunktsystem mit Energien von der Größenordnung



ihrer Ruhemasse. Fällt aber das Spektrum langsamer ab ( $\alpha < 1$ ), so haben die Mesonen relativ hohe kinetische Energien. Man bekommt dann

$$\bar{p}_0 \approx \frac{\alpha}{1-\alpha} m^2 p'_{0\max}{}^{1-\alpha}. \quad (6b)$$

Das Maximum von  $dN_\alpha/dp'_0$  liegt bei

$$p'_0 = m \sqrt{\frac{\alpha+2}{\alpha+1}}. \quad (7)$$

Es wurde schon darauf hingewiesen, daß das wirklich ausgesandte Mesonenspektrum erst durch die gegenseitige Streuung der Mesonen in dem Wellenpaket zustande kommt, das sich als Differenz der Mesonenfelder der Nukleonen vor und nach dem Stoß ablöst. Durch diese „Durchmischung“ wird die Multiplizität erhöht auf Kosten der kinetischen Energie der Mesonen. Je stärker diese nichtlinearen Wechselwirkungen in Erscheinung treten, um so steiler wird auch das Mesonenspektrum nach hohen Energien abfallen und um so schneller gemäß (5b) die Multiplizität mit der Primärenergie  $P_0$  anwachsen. Der Wert des Exponenten  $\alpha$  ist also ein Maß für die Streuung im Wellenpaket und damit für die Stärke der nichtlinearen Wechselwirkung der Mesonen untereinander, bzw. für die Zeit in der die Energie auf einen so kleinen Raum konzentriert bleibt, daß sich diese Kräfte auswirken können.

### *Zerfall eines neutralen Mesons in Photonen.*

Es wird hier zunächst der Zerfall in zwei Photonen betrachtet. Die Änderungen an den Ergebnissen, die sich für einen Dreiphotonenzerfall ergeben, werden später diskutiert. Nimmt man an, daß das neutrale Meson mit einer sehr kurzen Lebensdauer<sup>1</sup> in zwei Quanten zerfällt, so kann man für das Spektrum der Zerfallsphotonen im Ruhesystem des Mesons schreiben

$$\bar{w}(\bar{k}, \bar{\Omega}) d\bar{k} d\bar{\Omega} = \frac{1}{4\pi} \delta\left(\bar{k} - \frac{m}{2}\right) d\bar{k} \sin \bar{\vartheta} d\bar{\vartheta} d\bar{\varphi}. \quad (8)$$

Geht man zu einem Bezugssystem über, in dem das Meson die Energie

$p_0 = \frac{m}{\sqrt{1-\beta^2}}$  hat, so wird

$$w(k, \vartheta) dk d\cos \vartheta = \frac{1}{2} \delta\left(k \begin{pmatrix} 1 - \beta \cos \vartheta \\ 1 - \beta^2 \end{pmatrix} \frac{m}{2}\right) \frac{\sqrt{1-\beta^2}}{1 - \beta \cos \vartheta} dk d\cos \vartheta$$

( $\vec{\beta}$  fällt mit der Richtung der Polarachse zusammen.)

<sup>1</sup> Nach Abschätzungen von SCHEIN [3] ist die Lebensdauer kleiner als  $10^{-15}$  sec; die Messungen von CARLSON und Mitarbeitern [4] führen zu einem Wert von  $10^{-13}$  bis  $10^{-14}$  sec.

Die Integration über die Winkel gibt mit  $\xi = \cos \vartheta$

$$w(k) = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{1-\beta^2}}{k\beta} \int_{-1}^{+1} \delta \left\{ \xi - \frac{1}{\beta} \left( 1 - \frac{m}{2k} \sqrt{1-\beta^2} \right) \right\} \frac{\sqrt{1-\beta^2}}{1-\beta\xi} d\xi$$

$$= \frac{\sqrt{1-\beta^2}}{m\beta} \Theta(k, \beta),$$

wobei

$$\Theta(k, \beta) = \begin{cases} 1 & \text{für } \frac{m}{2} \frac{\sqrt{1-\beta^2}}{1-\beta} \leq k \leq \frac{m}{2} \frac{\sqrt{1-\beta^2}}{1+\beta} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

oder, wenn man die Energie  $p_0 = \frac{m}{\sqrt{1-\beta^2}}$  des Mesons einführt

$$w(k, p_0) = \frac{\Theta(k, p_0)}{p_0^2 - m^2}, \quad \text{wo} \quad \Theta(k, p_0) = \begin{cases} 1 & \text{für } k_{\min} \leq k \leq k_{\max} \\ 0 & \text{sonst;} \end{cases} \quad (9)$$

$$k_{\min} = \frac{1}{2} \frac{m^2}{p_0 + 1}, \quad k_{\max} = \frac{1}{2} \frac{m^2}{p_0 - 1}.$$

Es gilt  $\int_0^{\infty} w(k, p_0) dk = 1$ . Die Wahrscheinlichkeit beim Zerfall eines Mesons der Energie  $p_0$  ein Photon im Energiebereich  $k_{\min}$  bis  $k_{\max}$  zu finden, ist also unabhängig von der Wellenzahl  $k$ . Mit zunehmender Mesonenenergie  $p_0$  erstreckt sich das Spektrum über immer größere Bereiche. Der Erwartungswert der Anzahl der Zerfallsphotonen ist mit Gl. (9)

$$d n_\gamma = 2 w(k, p_0) dk = \frac{2 \Theta(k, p_0)}{p_0^2 - m^2} dk. \quad (10)$$

Es soll noch die Winkelverteilung der Zerfallsphotonen angegeben werden.

$$w(\vartheta) = \frac{1}{2} \frac{1-\beta^2}{(1-\beta \cos \vartheta)^2} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \delta \left( k - \frac{m}{2} \frac{1-\beta^2}{1-\beta \cos \vartheta} \right) dk$$

$$= \frac{1}{2} \frac{m^2}{(p_0 - p \cos \vartheta)^2}, \quad \text{denn } \frac{m}{2} \frac{1-\beta^2}{1-\beta \cos \vartheta} \quad (11)$$

liegt ja stets zwischen  $k_{\max}$  und  $k_{\min}$ . Man bekommt also bei höheren Mesonenenergien eine sehr starke Auszeichnung der Bewegungsrichtung des neutralen Mesons.

Hat nun das neutrale Meson den Spin 1, so kann es, wie YANG und WILGNER <sup>5</sup> gezeigt haben, nicht in zwei Photonen zerfallen, denn wegen der dann gültigen Bose Statistik und der Transversalitätsbedingung für das elektromagnetische Feld ist es nicht möglich, aus zwei Photonen einen Zustand mit dem Gesamtdrehimpuls 1 aufzubauen. Der

wahrscheinlichste Übergang führt also dann zu einem Endzustand  $\Psi$  mit drei Photonen, in dem der Gesamtimpuls 0 ist, und dessen Energie und Drehimpuls durch Ruhemasse bzw. Spin des zerfallenden neutralen Mesons gegeben sind. Ein solcher Zustand läßt sich nun allgemein darstellen durch Superposition von Einzelzuständen, in denen die Impulse und Drehimpulse der einzelnen Photonen scharf sind, also

$$\Psi = \sum_{t_1, t_2, t_3} \sum_{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3}^{1, 2} \Psi_{t_1, t_2, t_3}^{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3},$$

wobei  $\sigma_i = 1; 2$  ist für rechts bzw. links zirkular polarisierte Photonen. Für jeden Zustand  $\Psi_{t_1, t_2, t_3}^{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3}$  gilt dann

1. der Energiesatz  $k_1 + k_2 + k_3 = m$ , ( $\epsilon_i = \frac{t_i}{t_i}$ ),
2. der Impulssatz  $k_1 \epsilon_1 + k_2 \epsilon_2 + k_3 \epsilon_3 = 0$ ,
3. der Drehimpulssatz  $g_1 \epsilon_1 + g_2 \epsilon_2 + g_3 \epsilon_3 = w$ , ( $g_i = (-1)^{\sigma_i+1}$ ),

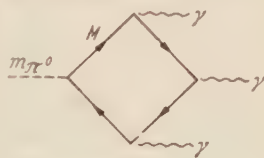
wobei der Einheitsvektor  $w$  den Spin des neutralen Mesons darstellt. Hier ist vorausgesetzt, daß beim Zerfall kein Bahndrehimpuls übertragen wird bzw. daß ein Übergang mit  $l \neq 0$  unwahrscheinlicher ist als einer mit  $l = 0$ <sup>1)</sup>.

Aus Impuls- und Drehimpulssatz folgt nun, daß die Impulse der drei Photonen kollinear zu  $w$  sind und mit dem Energiesatz sieht man, daß ein Photon stets die Energie  $m/2$  hat und die beiden anderen die restlichen  $m/2$  unter sich aufteilen und in der entgegengesetzten Richtung wegfiegen. Für den allgemeinen Zustand gilt dies dann für die entsprechenden Erwartungswerte der Impulse der einzelnen Photonen.

Ist nun für den Spin des neutralen Mesons vor dem Zerfall jede Richtung gleich wahrscheinlich, so bekommt man für das Spektrum der Zerfallsphotonen im Ruhesystem des Teilchens

$$w(\bar{k}, \bar{Q}) d\bar{k} d\bar{Q} = \frac{1}{4\pi} \left| \frac{1}{3} \delta\left(\bar{k} - \frac{m}{2}\right) \right| \cdot \frac{2}{3} \bar{Z}(\bar{k}) \cdot d\bar{k} \sin \bar{\vartheta} d\bar{\vartheta} d\bar{\varphi}, \quad (12)$$

<sup>1</sup> Da die wesentliche Kopplung zwischen Photonen und neutralen  $\pi$ -Mesonen durch das Nukleonfeld bewerkstelligt wird, erfolgt der Zerfall ohne Bahndrehimpulsübertragung ( $l=0$ ) in einem Gebiet, dessen Lineardimensionen höchstens von der Größenordnung der COMPTON-Wellenlänge des Nukleons sind. Dieser einfache Zerfall ist also eine interne Angelegenheit des Mesons. Um einen Bahndrehimpuls  $l=1$  zu übertragen, müssen z.B. zwei der Photonen (ihre Energien sind von der Größenordnung  $m_{\pi^0}/2$ ) um  $s \gtrsim 1/m_{\pi^0}$  versetzt sein. Diese Länge ist also mindestens von der Größenordnung der COMPTON-Wellenlänge des Mesons. Es ist nun anzunehmen, daß das  $\pi^0$ -Meson so über seine COMPTON-Wellenlänge verschmiert ist, daß die meiste Energie in der Mitte liegt. Dann wird es aber plausibel, daß ein Zerfall mit  $l \neq 0$  unwahrscheinlicher ist als einer mit  $l = 0$ .



Graph zum Prozeß  $\pi^0 \rightarrow 3\gamma$ .

wobei

$$\bar{\chi}(\bar{k}) = \begin{cases} \frac{2}{m} & \text{für } 0 < \bar{k} < \frac{m}{2} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

ist, wenn man annimmt, daß für die beiden in derselben Richtung fliegenden Photonen jede der möglichen Aufteilungen ihrer Gesamtenergie  $m/2$  gleich wahrscheinlich ist. Dies ergibt sich aus der Dichte  $\varrho(k)$  der möglichen Endzustände und es ist nicht zu erwarten, daß das Matrixelement  $H_{ae}$  für den Übergang wesentlich von dieser Aufteilung abhängt.

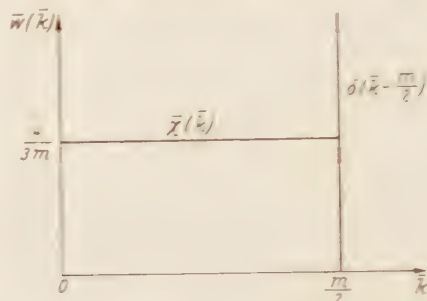


Fig. 1. Spektrum der Zerfallsphotonen eines neutralen Vektormesons, wenn  $\pi^0 \rightarrow 3\gamma$ .

$$\begin{array}{c} k_2 \quad k_3 \quad k_1 = \frac{m}{2} \\ \leftarrow \quad \quad \quad \rightarrow \\ k_1 - k_2 = \frac{m}{2} \end{array}$$

Hat das Meson relativ zum Bezugssystem die Geschwindigkeit  $\beta$ , so wird aus (12) mit  $\hat{\beta}$  als Polarachse

$$w(k, \cos \vartheta) d\bar{k} d\cos \vartheta = \frac{1}{3} \left\{ \frac{1}{2} \frac{d(k)}{1 - \beta^2} - \frac{m}{2} \left[ 1 - \chi(k, \cos \vartheta) \right] \right\} \times \frac{1}{1 - \beta \cos \vartheta} dk d\cos \vartheta$$

mit

$$\chi(k, \cos \vartheta) = \begin{cases} \frac{2}{m} & \text{für } 0 < k < \frac{m}{2} \left\{ \frac{1 - \beta^2}{1 - \beta \cos \vartheta} \right\} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (13)$$

$$\left\{ \frac{1 - \beta^2}{1 - \beta \cos \vartheta} \right\} < 1 - \beta, \quad \text{wenn } k \leq k_{\min}$$

$$\left\{ \frac{1 - \beta^2}{1 - \beta \cos \vartheta} \right\} > 1 - \beta, \quad \text{wenn } k \geq k_{\min}$$

$$0 \text{ sonst.}$$

Integriert man nun über alle Winkel, so ergibt sich mit Gl. (9) für die Energieverteilung der Photonen von einem homogenen Strom neutraler



## Mesonen mit gleicher kinetischer Energie

$$w(k, \beta) = \frac{\sqrt{1-\beta^2}}{3m\beta} \left\{ \Theta(k, \beta) \left( 1 + 2 \lg \frac{m}{2k} \sqrt{\frac{1+\beta}{1-\beta}} \right) + \right. \\ \left. + 2(1 - \Theta(k, \beta)) \lg \frac{1+\beta}{1-\beta} \right\}, \quad (14)$$

wobei wieder  $\int_0^{\infty} w(k, \beta) dk = 1$  ist.

Mit  $p_0 = \frac{m}{\sqrt{1-\beta^2}}$  bekommt man dann für den Erwartungswert der Anzahl der Zerfallsphotonen

$$dn_\gamma = \frac{1}{\sqrt{p_0^2 - m^2}} \left\{ \Theta(k, p_0) \left( 1 + 2 \lg \frac{p_0 + \sqrt{p_0^2 - m^2}}{2k} \right) + \right. \\ \left. + 4(1 - \Theta(k, p_0)) \lg \frac{p_0 + \sqrt{p_0^2 - m^2}}{m} \right\} dk, \quad (15)$$

$$\Theta(k, p_0) = \begin{cases} 1 & \text{für } k_{\min} \leq k \leq k_{\max} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

(s. Fig. 4, S. 586).

## Das Spektrum der Zerfallsphotonen beim Zusammenstoß zweier Nukleonen.

Aus dem Zerfallsspektrum eines neutralen Mesons (5a) und der Energieverteilung (2) der Mesonen bekommt man durch Summation über alle Mesonenergien, die zu einem Photon der Energie  $k'$  führen können

$$\frac{dN_\gamma(k', P'_0)}{dk'} = \int_{k'}^{p'_{0\max}(P'_0)} \frac{dn_\gamma(k', p'_0)}{dk'} \frac{dN_0(p'_0, \alpha)}{dp'_0} dp'_0; \quad (16)$$

das ist der Erwartungswert der Zahl der Zerfallsphotonen beim Zusammenstoß zweier Nukleonen mit der Energie  $P'_0$  im Schwerpunktsystem. Dabei bedeutet mit (2)

$$\frac{dN_0(p'_0, \alpha)}{dp'_0} = \zeta \frac{dN}{dp'_0}(p'_0, \alpha)$$

die Anzahl der neutralen Mesonen.

Der Faktor  $\zeta$  gibt also den Bruchteil der insgesamt erzeugten Mesonen, der ungeladen ist. Nach der symmetrischen Theorie der Kernkräfte sollten positive, negative und neutrale Mesonen mit gleicher Wahrscheinlichkeit entstehen, was  $\zeta = \frac{1}{3}$  bedeutete. Zu einem ähnlichen Ergebnis führen die Experimente von CARLSON und Mitarbeitern [4]. Andererseits deuten Messungen der Winkelverteilung bei der Streuung von 90 MeV

Neutronen an Protonen [6] darauf hin, daß die Kernkräfte ungefähr zu gleichen Teilen austauschartig und nichtaustauschartig sind. Dies führt zu  $\tilde{z} \approx \frac{1}{2}$ , wenn nicht ein Teil der gewöhnlichen Kräfte auf dem Austausch von Paaren geladener Mesonen beruht. Der richtige Wert von  $\tilde{z}$  wird wohl zwischen  $\frac{1}{2}$  und  $\frac{1}{3}$  liegen, kann allerdings auch etwas von der Energie abhängen. Die Funktion  $\Theta(p'_0, k')$  in  $dN_\gamma/dk'$  für den  $2\gamma$ -Zerfall bestimmt die untere Grenze der Integration zu

$$p'_{0\min}(k') = \frac{1}{k'} \left\{ k'^2 + \left( \frac{m}{2} \right)^2 \right\}, \quad (17)$$

d.h. es kommen nur solche Mesonen zur Erzeugung von Photonen einer festen Energie  $k'$  in Frage, deren Energie mindestens so groß ist, daß

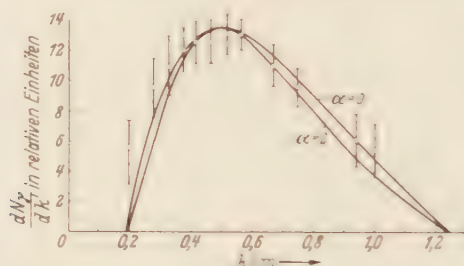


Fig. 2. Spektrum der Zerfallsphotonen im Schwerpunktsystem der stoßenden Nukleonen ( $2\gamma$ -Zerfall)  $E_{\text{kin}} = 124$  MeV; Meßpunkte nach BJORKLUND und Mitarbeitern [7].

sie ein solches Photon als energiereichstes (wenn  $k' > m/2$ ) bzw. als energieärmstes (wenn  $k' < m/2$ ) noch erzeugen können. Die obere Grenze ist gegeben durch die größtmögliche Energie im Mesonenspektrum. Somit wird

$$\frac{dN_\gamma}{dk'} = \frac{2\tilde{z}\epsilon'}{1+\alpha} A_\alpha(p'_{0\max}) \left\{ \frac{k'^{1+\alpha}}{\left\{ k'^2 + \left( \frac{m}{2} \right)^2 \right\}^{1+\alpha}} - \frac{1}{p'^{1+\alpha}_{0\max}} \right\}. \quad (18)$$

In Fig. 2 ist dieses Spektrum für 340 MeV Protonenenergie bei verschiedenen Werten des Parameters  $\alpha$  dargestellt. Das Maximum liegt bei  $k' = m/2$ , unabhängig von der speziellen Wahl des Exponenten  $\alpha$ . Bei Energien  $k' \approx m$  ist aber auch die Form des Spektrums ziemlich unabhängig von  $\alpha$ , wie man auch aus Fig. 2 ersehen kann. Für hohe Primärenergien, also  $p'_{0\max} \gg m$  und  $k'^2 \gg m^2$  fällt dann die Energieverteilung etwa wie  $k'^{-1+\alpha}$  ab. Die größte und die kleinste Energie im Photonenpektrum sind als Funktion von  $p'_{0\max}$  gegeben durch

$$k'_{\max/\min} = \frac{1}{2} \left( p'_{0\max} \pm \sqrt{p'^2_{0\max} - m^2} \right) \quad (19)$$

Aus (18) bekommt man für die Anzahl der Photonen mit einer Energie größer  $k'$

$$N_{1,\gamma}(>k') = \frac{\varepsilon'}{m} \zeta A_1(p'_{0\max}) \left\{ \arctg \frac{2k'_{\max}}{m} - \arctg \frac{2k'}{m} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \frac{mk'}{k'^2 + \left(\frac{m}{2}\right)^2} + \frac{m}{p'_{0\max}} \left( \frac{k'}{p'_{0\max}} - \frac{1}{2} \sqrt{1 - \left(\frac{m}{p'_{0\max}}\right)^2} - 1 \right) \right\}. \quad (20)$$

Interessiert man sich nur für Lichtquanten, deren Energie groß ist gegen die Ruhemasse der neutralen Mesonen, so wird allgemein

$$N_{\alpha,\gamma}(>k') = \zeta \varepsilon' A_\alpha(p'_{0\max}) \left\{ \frac{1}{\alpha k'^\alpha} - \frac{k'}{p'^{1+\alpha}_{0\max}} \right\} \quad k' \gg m. \quad (21)$$

Setzt man in Gl. (20)  $k' = k'_{\min}$ , so wird  $N_{1,\gamma}(=k'_{\min}) = 2\zeta N_1$  mit  $N_1(p'_{0\max})$  aus Gl. (5). Allgemein bekommt man für die Anzahl der überhaupt erzeugten Photonen entsprechend dem hier angenommenen Zerfallschema

$$N_{\alpha,\gamma} = 2\zeta N_\alpha, \quad (22)$$

wobei  $N_\alpha$  der Zahl der Mesonen entspricht, die insgesamt beim Stoß erzeugt werden.

Das Spektrum der Zerfallsphotonen beim  $3\gamma$ -Zerfall des neutralen Vektormesons soll nun entsprechend Gl. (16) mit  $dN_0 dp'_0$  zusammengesetzt werden. Mit Gl. (17) bekommt man

$$\frac{dN_\gamma}{dk'} = \zeta \varepsilon' A_2(p'_{0\max}) \left\{ \int_{p'_{0\min}(k')}^{p'_{0\max}} \left( 1 - 2 \lg \frac{p'_0 + \sqrt{p'^2_0 - m^2}}{2k'} \right) \frac{dp'_0}{p'^{2+\alpha}_0} + \right. \\ \left. + 4A \int_m^{p'_{0\min}(k')} \lg \frac{p'_0 + \sqrt{p'^2_0 - m^2}}{m} \frac{dp'_0}{p'^{2+\alpha}_0} \right\} \quad (23)$$

$$A = \begin{cases} 1 & \text{für } k' \leq \frac{m}{2} \\ 0 & \text{sonst,} \end{cases}$$

und das führt zu der für  $0 < k' < k'_{\max}$  gültigen Formel

$$\frac{dN_\gamma}{dk'} = \zeta \varepsilon' A_1(p'_{0\max}) \left\{ \frac{1}{2} \left( \frac{k'^2}{\left(k'^2 - \left(\frac{m}{2}\right)^2\right)^2} - \frac{1}{p'^2_{0\max}} \right) + \right. \\ \left. + \frac{\sqrt{p'^2_{0\max} - m^2}}{m^2 p'_{0\max}} - \frac{k'^2 - \left(\frac{m}{2}\right)^2}{k'^2 - \left(\frac{m}{2}\right)^2} \cdot \frac{1}{m^2} - \frac{1}{p'^2_{0\max}} \lg \frac{p'_{0\max} + \sqrt{p'^2_{0\max} - m^2}}{2k'} \right\} \quad (24)$$

( $\alpha = 1$ ).

Das erste Glied entspricht dem Spektrum (18) für den Zweiphotonenzerfall und rührt hier von den stets mit der Energie  $m/2$  im Ruhesystem des betreffenden Mesons emittierten Photonen her. Der Rest ist die Energieverteilung der übrigen Photonen, deren Energie im Ruhesystem mit gleicher Wahrscheinlichkeit zwischen 0 und  $m/2$  liegt. Dieser zweite Beitrag hat ein Maximum bei

$$k'_0 = \sqrt{\frac{1}{2} \left( p_{0\max}'^2 - \left( \frac{m}{2} \right)^2 \right)} \cdot \left\{ 1 - \sqrt{1 - \left( \frac{2 \left( \frac{m}{2} \right)^2}{p_{0\max}'^2 - \left( \frac{m}{2} \right)^2} \right)^2} \right\}^{1/2} \quad (25)$$

$$\approx \left( \frac{m}{2} \right)^2 \frac{1}{\sqrt{p_{0\max}'^2 - \left( \frac{m}{2} \right)^2}} \quad \text{für} \quad p_{0\max}'^2 \gg \left( \frac{m}{2} \right)^2.$$

Ist  $p_{0\max}'$  von der Größenordnung der Ruhenergie  $m$  des Mesons, so liegt  $k'_0$  nahe bei  $m/2$  und rutscht dann mit wachsendem  $p_{0\max}'$  zu immer kleineren Energien. Entsprechend wandert auch das Maximum des Gesamtspektrums von  $k' \approx m/2$  zu niedrigeren Energien.

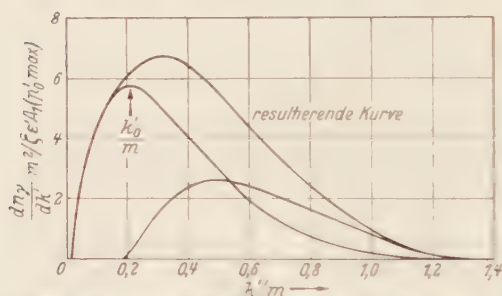


Fig. 3. Spektrum der Zerfallphotonen im Schwerpunktsystem [ $3\gamma$ -Zerfall des neutralen Vektormesons; Gl. (24)].

#### Vergleich mit Experimenten bei mittleren Energien.

BJORKLUND und Mitarbeiter [7] haben die Photonen-erzeugung beim Stoß von Protonen bis zu 340 MeV auf leichte Atomkerne unter-

sucht. Es ergab sich bis zu Protonenenergien von etwa 170 MeV ein mit  $k^{-1}$  abfallendes Spektrum der Photonen, das durchaus dem Bremspektrum des stoßenden Protons entspricht. Mit wachsender Energie nimmt die Photonenausbeute aber rasch zu. Bei 290 MeV ist sie schon etwa um den Faktor 50 größer als man bei reiner Bremsstrahlung erwarten sollte und zeigt außerdem ein ausgeprägtes Maximum. Wesentlich ist, daß die Abweichungen etwa bei derselben Energie beginnen, bei der auch die Erzeugung von Mesonen möglich wird: diese Grenzenenergie ist etwas verwischt infolge der kinetischen Energie der Nukleonen in den Kernen des Nukleonmaterials. Es liegt also nahe, daß diese zusätzlichen Photonen im Zusammenhang stehen mit den erzeugten Mesonen, also Zerfallsprodukte neutraler Mesonen sind, oder aber bei der Beschleunigung der geladenen entstehen. Der Beitrag der Mesonenabstrahlung läßt sich nun hier gut angeben. Nach SCHMIDT [8] ist im Schwerpunktsystem



der Nukleonen der Bruchteil der Energie  $p'_0$ , der bei der Erzeugung eines geladenen Mesons dieser Energie in das elektromagnetische Feld übergeht

$$W = \frac{8\alpha_s}{15\pi} \frac{p'_0 - m}{m} \quad (26)$$

( $\alpha_s$  = Feinstrukturkonstante), wenn  $p'_0$  von der Größenordnung der Ruheenergie  $m$  ist. Dies gilt unabhängig davon, welchen Spin man dem geladenen Meson zuschreibt, denn Effekte, die von den magnetischen Momenten herrühren, treten erst bei höheren Energien in Erscheinung. Beim Stoß eines 340 MeV-Protons auf ein Kernnukleon ist nun die maximale Energie, die ein entstehendes Meson haben kann, gemäß Gl. (3) kleiner als 226 MeV, also  $W \approx 7,5 \cdot 10^{-4}$ . Das deutet aber darauf hin, daß die beobachteten Photonen bzw. Elektron-Positron-Paare Zerfallsprodukte von neutralen Mesonen sind, die beim Stoß entstehen. Es liegt nahe, hierfür die neutralen Mesonen verantwortlich zu machen, da man in Photoplatten [4] und in der Wilson-Kammer [9] keinerlei verbindende Spur wahrnimmt zwischen dem Sternzentrum und dem Punkt, in dem das Paar entsteht.

Bisher wurde das Auftreten von Photonen als sicher angenommen, obwohl man direkt ja nur die von ihnen erzeugten Paare beobachtet, die möglicherweise auch durch einen direkten Zerfall des neutralen Mesons in Elektron und Positron entstehen können. Aber nach den in BERKELEY gemachten Absorptionsversuchen und anderen Kontrollmessungen ist diese Möglichkeit wohl auszuschließen.

Weiter zeigen die Experimente, daß innerhalb der Fehlergrenzen die Winkelverteilung der Photonen im Schwerpunktsystem der beiden Nukleonen kugelsymmetrisch ist. Vergleicht man nun die gemäß Gl. (18) berechnete Energieverteilung der Photonen mit den aufs Schwerpunktsystem umgerechneten Meßwerten, so ergibt sich eine recht gute Übereinstimmung, wenn man  $m \approx 150$  MeV und  $0 < \alpha < 2$  wählt (Fig. 2). Eine sensible Abhängigkeit der Form des Spektrums von  $\alpha$  ist bei diesen geringen Energien nicht zu erwarten. Man kann nur sagen, daß die Übereinstimmung für kleine Werte von  $\alpha$  etwas besser ist als für große.

Wie kann man nun aus dem Vergleich der theoretischen Ergebnisse mit den Experimenten entscheiden, ob das neutrale Meson in zwei oder drei Photonen zerfällt und damit den Spin 0 oder 1 hat? Die Masse des neutralen Mesons ist nach Messungen von PANOFSKY und Mitarbeitern [10] über den Einfang von  $\pi^-$  in  $H_2$  um  $10,6 \pm 2$  Elektronenmassen kleiner als die von  $\pi^-$ , beträgt also etwa 135 MeV. Das entspricht auch ungefähr dem aus der Lage des Maximums zwischen 65 und 85 MeV bestimmten Massenwert, wenn man einen Zerfall des Mesons in zwei

Photonen zugrunde legt und damit annimmt, daß der Spin Null ist. Beim Zerfall des vektoriellen Mesons in  $3\gamma$ -Quanten liegt für diese Primärenergie das Maximum der Energieverteilung etwa bei  $m/3$  (s. Fig. 3), und damit müßte die Masse des neutralen Teilchens größer als 195 MeV sein. Daraus folgt also, daß es in zwei Photonen zerfällt und somit den Spin 0 hat, wenn man von möglichen Spinwerten größer als 1 absieht. Dies gilt unabhängig von irgendeiner speziellen Annahme über die Form der Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld [5].

Ein weiteres Argument dafür, daß das neutrale  $\pi$ -Meson in zwei Photonen zerfällt, ergibt sich aus den Messungen von PANOFSKY und Mitarbeitern [10] über die  $\gamma$ -Strahlung beim Einfang von negativen  $\pi$ -Mesonen in  $H_2$ . Neben der Reaktion  $\pi^- + P \rightarrow N + \gamma$ , die zu monochromatischen Photonen von 132 MeV führt, findet noch der Übergang  $\pi^- + P \rightarrow N + \pi^0$  statt. Das gemessene Spektrum der Zerfallsphotonen stimmt recht gut mit dem theoretischen für den  $2\gamma$ -Zerfall überein, aber nicht mit dem für den  $3\gamma$ -Zerfall eines Vektormesons.

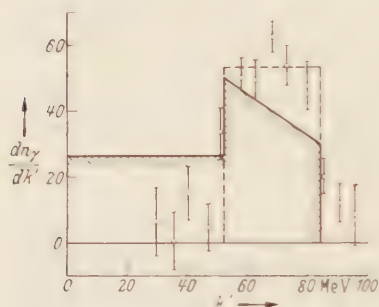


Fig. 4.  $\gamma$ -Spektrum beim Einfang von  $\pi^-$  in  $H_2$ .  $p = 34,5$  MeV;  $m = 135$  MeV. Messungen von PANOFSKY und Mitarbeitern [10]. .....  $2\gamma$ -Zerfall Spin 0; ———  $3\gamma$ -Zerfall Spin 1. (Auch mit anderen Werten von  $p$  ist mit dem  $3\gamma$ -Spektrum keine Übereinstimmung zu erzielen.)

Der totale Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung von Photonen ist nach den Messungen mit 340 MeV Protonen von der Größenordnung

$10^{-27}$  cm<sup>2</sup> je C-Kern [11] (das entspricht  $N \approx 5 \cdot 10^{-3}$ ; bei etwa 0,5% aller Stöße wird ein hoch energetisches Photon erzeugt, also von derselben Größenordnung wie der gemessene Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung von geladenen  $\pi$ -Mesonen bei dieser Energie. Das unterstreicht wiederum den Zusammenhang zwischen der Entstehung von Photonen und  $\pi$ -Mesonen. Der im Vergleich zum geometrischen Querschnitt (etwa  $3 \cdot 10^{-25}$  cm<sup>2</sup> für Kohlenstoff) kleine Wirkungsquerschnitt für die Erzeugung von Mesonen ist darauf zurückzuführen, daß bei den hier vorliegenden geringen Stoßenergien der Erzeugungsquerschnitt wesentlich bestimmt wird durch das den Mesonen zur Verfügung stehende Phasenraumvolumen  $V$ , während bei hohen Energien die Stärke der nichtlinearen Wechselwirkung der Mesonen untereinander maßgebend ist (s. S. 577).  $V$  ist proportional  $f_{\text{max}}^3 = f_{0\text{max}}^2 \cdot m^2$  und wird fast Null bei einem Stoß mit  $E_{\text{cm}} = 340$  MeV, bei dem nicht nahezu  $\epsilon_{\text{max}} = 2(P_0 - M)$  ins Mesonenspektrum übertragen wird, d.h. der Stoß ist dann elastisch.

## b) Das Spektrum der Zerfallsphotonen in der obersten Schicht der Atmosphäre.

### Übergang zum Laborsystem.

Bisher bezogen sich die Formeln auf das Schwerpunktsystem der beiden zusammenstoßenden Nukleonen. Zum Vergleich mit den Experimenten soll nun das Energiespektrum der Photonen im Laborsystem berechnet werden. Anwendung der LORENTZ-Transformation auf das Spektrum (4) der neutralen Mesonen

$$dN_0 = \zeta \varepsilon' A_\alpha (p'_{0\max}) \frac{p' d p'_0}{p_0'^{\alpha+2}} \frac{\sin \vartheta' d \vartheta' d \varphi'}{4\pi}$$

führt zu

$$dN_0 = \frac{\zeta}{4\pi} \varepsilon' A_\alpha (1 - \beta^2)^{\frac{\alpha+2}{2}} p d p_0 \frac{\sin \vartheta d \vartheta d \varphi}{(p_0 - \beta p \cos \vartheta)^{\alpha+2}}; \quad (27)$$

$\beta$  ist die Geschwindigkeit des Schwerpunktes der beiden Nukleonen. Wenn im Laborsystem das eine der Teilchen ruht, so ist  $\beta^2 = \frac{P_0 - M}{P_0 + M}$ . Durch Integration von (27) über die Winkel erhält man die Energieverteilung der neutralen Mesonen

$$dn_0 = \frac{1}{2} \zeta \varepsilon' A_\alpha (1 - \beta^2)^{\frac{\alpha+2}{2}} p d p_0 \int_{f(p_0)}^{+1} \frac{d\xi}{(p_0 - \beta p \xi)^{\alpha+2}}. \quad (28)$$

Dabei ist zu beachten, daß bei höheren Energien der Mesonen im Laborsystem, genauer für

$$p_0 > \bar{p}_0 \equiv \frac{p'_{0\max} - \beta p'_{\max}}{\sqrt{1 - \beta^2}} \approx p'_{0\max} \sqrt{\frac{1 - \beta}{1 + \beta}}, \quad (29)$$

nicht mehr der gesamte Winkelbereich  $\vartheta = 0$  bis  $\vartheta = \pi$  einen Beitrag zum Integral liefert, da so schnelle Teilchen nur unter den mehr nach vorwärts emittierten zu finden sind. Ein Meson der Energie  $p_0$  kann also nur unter einem Winkel  $\vartheta \leq \arccos f(p_0)$  ausgesandt werden.

Mit

$$p'_0(\cos \vartheta) = \frac{p_0 - \beta p \cos \vartheta}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad (30)$$

kann man (28) auch schreiben:

$$\frac{dn_0}{dp_0} = \frac{1}{2} \zeta \varepsilon' A_\alpha \frac{\sqrt{1 - \beta^2}}{\beta} \int_{f(p_0)}^{p'_0(\pi, p_0)} \frac{dp'_0}{p_0'^{\alpha+2}}, \quad (31)$$

dabei ist für  $p_0 \leq \bar{p}_0$  die obere Grenze  $p'_0(\pi, p_0)$  durch  $p'_{0\max}$  zu ersetzen. So bekommt man für die Energieverteilung der Mesonen im

## Laborsystem

$$\left. \begin{aligned} \frac{dn_0}{dp_0} &= \frac{\zeta A_\alpha \varepsilon'}{2(\alpha+1)} \frac{1}{\beta} \sqrt{1-\beta^2} (1-\beta^2)^{\frac{\alpha+1}{2}} \\ &\times \left\{ \begin{aligned} &\left\{ \frac{1}{(p_0 - \beta^2 p)^{\alpha+1}} - \frac{1}{(p_0 + \beta^2 p)^{\alpha+1}} \right\} \quad \text{für } m \leq p_0 \leq \bar{p}_0 \\ &\left\{ \frac{1}{(p_0 - \beta^2 p)^{\alpha+1}} - \frac{1}{(p_{0\max} - \beta^2 p_{\max})^{\alpha+1}} \right\} \quad \text{für } \bar{p}_0 \leq p_0 \leq p_{0\max} \end{aligned} \right\} \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

wobei

$$p_{0\max} = \frac{p'_{0\max} + \beta p'_{\max}}{\sqrt{1-\beta^2}} \approx \sqrt{\frac{1+\beta}{1-\beta}} p'_{0\max} \quad (33)$$

die höchste Energie ist, die ein Meson im Laborsystem haben kann. Das Maximum der Kurve  $\frac{dn_0}{dp_0}$  liegt bei  $k \approx \frac{m}{2}$ . Mit (33) bekommt man bei hohen Energien für das Spektrum (32) der Mesonen:

$$\frac{dn_0}{dp_0} = \frac{\zeta A_\alpha \varepsilon'}{2(\alpha+1)} \frac{1}{\beta} \sqrt{1-\beta^2} \left( \frac{1+\beta}{1-\beta} \right)^{\frac{\alpha+1}{2}} \left\{ \frac{1}{p_0^{\alpha+1}} - \frac{1}{p_{0\max}^{\alpha+1}} \right\}. \quad (34)$$

Setzt man nun das Spektrum (32) der neutralen Mesonen mit dem der Zerfallsphotonen eines Mesons der Energie  $p_0$  (Gl. 10) zusammen, so ergibt sich mit

$$p_{0\min}(k) = \frac{1}{k} \left\{ k^2 + \left( \frac{m}{2} \right)^2 \right\}$$

und  $p_0 \geq \bar{p}_0$ 

$$\left. \begin{aligned} \frac{dn_\gamma}{dk} &= \int_{p_{0\min}(k)}^{p_{0\max}} \frac{dn_0}{dp_0} \frac{2dp_0}{p_0^2 - m^2} \\ &= \frac{A_\alpha \zeta \varepsilon'}{\alpha+1} \frac{\sqrt{1-\beta^2}}{\beta} \left( \frac{1+\beta}{1-\beta} \right)^{\frac{\alpha+1}{2}} \left\{ \frac{1}{k^{\alpha+1}} - \frac{1}{p_{0\max}^{\alpha+1}} \left( 1 + (\alpha+1) \lg \frac{p_{0\max}}{k} \right) \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

Weiter sei noch für hohe Energien  $k^2 \gg m^2$  die Gesamtzahl der Photonen mit einer Energie größer  $k$  angegeben

$$\left. \begin{aligned} n_\gamma(k) &= \frac{1}{\alpha+1} \frac{\sqrt{1-\beta^2}}{\beta} \left( \frac{1+\beta}{1-\beta} \right)^{\frac{\alpha+1}{2}} \cdot k^{-\alpha-1} \\ &\times \left\{ 1 - \left( \frac{k}{k_{\max}} \right)^\alpha (1 + \alpha(\alpha+2)) + \right. \\ &\left. + \left( \frac{k}{k_{\max}} \right)^{\alpha+1} \left\{ \alpha(\alpha+2) + \alpha(\alpha+1) \lg \frac{k_{\max}}{k} \right\} \right\}, \end{aligned} \right\} \quad (36)$$

$k_{\max}$  ist dabei die höchste Energie, die ein Photon im Laborsystem haben kann

$$k_{\max} = \frac{1}{2} (p_{0\max} + \sqrt{p_{0\max}^2 - m^2}), \quad (37)$$



entsprechend ist

$$k_{\min} = \frac{1}{2} (\dot{p}_{0\max} - \sqrt{\dot{p}_{0\max}^2 - m^2}).$$

Aus der allgemeinen Form (35) von  $dn_\gamma dk$  sieht man, daß auch im Laborsystem die meisten Photonen mit der Energie  $k \approx m/2$  entstehen, völlig *unabhängig* von der speziellen Form des Spektrums der neutralen Mesonen, wenn dieses bis zu  $\dot{p}_0 \approx m$  reicht; denn formal sieht man, daß  $\dot{p}_{0\min}(k)$  am kleinsten ist für  $k \approx m/2$  und damit das Integral (35) bei dieser Energie maximal wird. Photonen der Energie  $k \approx m/2$  sind nämlich in dem Zerfallsspektrum eines jeden neutralen Mesons enthalten unabhängig von seiner Energie, und zwar gemäß Gl. (9) mit derselben Häufigkeit wie Photonen mit allen sonst noch vorkommenden Energien in dem Bereich von  $k_{\min}$  bis  $k_{\max}$ . Hat man nun ein kontinuierliches Mesonenspektrum bis zu  $\dot{p}_0 = m$ , so ist gerade für die langsamen Mesonen  $\dot{p}_0 \approx m$  das Intervall  $k_{\min} \dots m/2 \dots k_{\max}$  sehr klein; sie zerfallen fast nur in Photonen der Energie  $k \approx m/2$  und verursachen so das Maximum der Energieverteilung der Photonen bei  $k \approx m/2$ . Enthält das Mesonenspektrum  $dn_0 d\dot{p}_0$  gar keine langsamen Teilchen, ist also stets  $\dot{p}_0$  größer als irgendein Wert  $\dot{p}_z > m$ , so bekommt man eine konstante maximale Photonenhäufigkeit in dem Energiebereich  $k_{\min}(\dot{p}_g)$  bis  $k_{\max}(\dot{p}_g)$ , der natürlich  $k \approx m/2$  enthält. Die Breite des Maximums wird also dann bestimmt durch den möglichen Energiebereich der langsamsten neutralen Mesonen, die erzeugt werden. Charakteristisch für die spezielle Form des Mesonenspektrums, insbesondere, wenn überhaupt ein Potenzspektrum richtig ist, für den Wert von  $\alpha$ , ist der Abfall des Photonenspektrums bei hohen Energien. Aus den Gl. (34) und (35) sieht man, daß die Photonenzahl im wesentlichen mit derselben Potenz geht wie die Anzahl der Mesonen. Sollte sich jetzt experimentell ein viel langsamerer Abfall des Photonenspektrums gegenüber dem der geladenen Mesonen ergeben, so deutet das darauf hin, daß bei hohen Energien auch noch andere Prozesse einen wesentlichen Beitrag liefern. Dabei ist vorausgesetzt, daß geladene und neutrale Mesonen mit derselben Energieverteilung entstehen.

Mit  $dn_\gamma dk$  läßt sich nun das Photonenspektrum in der obersten Schicht der Atmosphäre berechnen, wenn man eine Annahme über die Form des primären Protonenspektrums macht. Das kann man über bestimmte Energiebereiche gut durch ein Potenzgesetz darstellen

$$dN^P = a P_0^{-\lambda} dP_0. \quad (38)$$

Je nach der geomagnetischen Breite wird dieses Spektrum bei einer unteren Grenzenergie abgeschnitten, da langsamere Teilchen infolge des erdmagnetischen Feldes nicht mehr in die Atmosphäre gelangen können. Diese Grenzenergie ändert sich aber mit dem Zenitwinkel und mit dem Azimut der primär einfallenden Teilchen, läßt sich also für das über alle

Winkel integrierte Spektrum nicht scharf angeben. Bei 50° N geomagnetischer Breite beträgt die Grenzenenergie für Protonen bei vertikalem Einfall nach den experimentell gut bestätigten Rechnungen von VALLARTA <sup>12</sup>  $P_0 = 2,5$  BeV, und bei einem Zenitwinkel von 45° bekommt man 3,8 und 2,7 BeV für Nord- und Südrichtung bzw. 4,3 und 2,3 BeV für Ost- und Westrichtung. Für die folgenden Rechnungen genügt es, das Gesamtspektrum bei einer mittleren Grenzenenergie abzuschneiden, etwa bei  $P_0 = 3$  BeV für 50° N. Für den Exponenten  $\lambda$  nimmt man gewöhnlich einen Wert von 2,7. Neuere Messungen in großen Höhen <sup>13</sup> führen aber zu einem etwas flacheren Spektrum mit  $\lambda = 1,9$  bis 2,1 in dem Energiegebiet von 2 bis etwa 20 BeV. Auch die schwereren geladenen Primärteilchen, insbesondere  ${}^4\text{He}$ , zeigen ungefähr dieselbe Energieverteilung. Für höhere Energien ist dann wieder ein steilerer Abfall mit  $\lambda = 2,5$  bis 2,7 zu erwarten.

Mit (35) bekommt man für den Erwartungswert der Anzahl der Zerfallsphotonen

$$dN_\gamma^P = a dk \int_{P_0(k)}^\infty P_0^{-\lambda} \frac{dn_\gamma}{dk}(k, P_0) dP_0; \quad (39)$$

$P_0(k)$  ist die Mindestenergie, die ein Nukleon haben muß, um über ein neutrales Meson ein Photon der Energie  $\frac{k}{2}$  erzeugen zu können. Es ergibt sich aus der Gleichung

$$p_{0\min}(k) = p_{0\max}(P_0), \quad (40)$$

wenn man nach  $P_0$  auflöst. Für hohe Protonen- und Mesonenenergien ist

$$\left. \begin{aligned} p_{0\max}(P_0) &\approx p'_{0\max} \left[ \frac{1+\beta}{1-\beta} \right] \\ &\approx \frac{\gamma}{2} \left[ 2MP_0 \right]^{1/2} \frac{P_0}{M}, \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

also  $p_{0\max} \approx \gamma P_0$ , wenn  $p_0^2 \gg m^2$  und  $P_0 \gg M$ .

Für  $k^2 \gg m^2$  gilt weiter  $p_{0\min} \approx k$ , so daß

$$\gamma P_0(k) \approx k \quad (42)$$

wird. Dabei ist auch angenommen, daß im Laborsystem das eine der Nukleonen ruht. Bei Photonenenergien, für die  $P_0(k) \leq P_a$  wird, ist die untere Grenze des Integrals (39) durch  $P_a$  zu ersetzen. Der Abfall des Photonenpektrums ist in diesem Energiebereich nur von  $\alpha$  abhängig.

### Hohe Energien ( $k \gg M$ ).

Ist die Energie des primären Nukleons groß gegen seine Ruhemasse, so läßt sich die Photonenzahl als Funktion von  $k$  und  $P_0$  gemäß Gl. (35)

schreiben

$$\frac{dn_\gamma}{dk} = \xi \frac{A_\alpha(P_0)}{\alpha + 1} \gamma M \left( \frac{2P_0}{M} \right)^{\alpha+1} \cdot \int \frac{1}{k^{x+1}} \frac{1}{(P_0/P_0)^{x+1}} \left( 1 + (\alpha + 1) \lg \frac{\gamma P_0}{k} \right) \Bigg\}, \quad (43)$$

wobei  $A_\alpha(P_0)$  für  $P_0 \gg M$  gegeben ist durch

$$\left. \begin{aligned} A_{x+1}(P_0) &\approx (1-x) \gamma^{x-1} \left( \frac{M}{2} \right)^{\frac{x-1}{2}} P_0^{\frac{x-1}{2}}, \\ A_x(P_0) &\approx \left( \lg \frac{2\gamma P_0}{m} - 1 \right)^{-1}, \\ A_{x-1}(P_0) &\approx (x-1) m^{x-1}. \end{aligned} \right\} \quad (43a)$$

Man bekommt damit für das Spektrum der Zerfallsphotonen von neutralen Mesonen in den obersten Schichten der Atmosphäre

$$\left. \begin{aligned} \frac{dN_\gamma^P}{dk} (\alpha \geq 1) &= A_x(k) \cdot B \cdot k^{-\lambda - \frac{\alpha-1}{2}} \\ B(\alpha, \lambda) &= \frac{2a\xi}{\alpha+1} \left( \frac{2}{M} \right)^{\frac{x-1}{2}} \chi(\alpha, \lambda) \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

und

$$\chi(\alpha, \lambda) = \frac{1}{\lambda - \frac{\alpha+3}{2}} - \frac{1}{\lambda + \frac{\alpha+1}{2}} - \frac{\alpha+1}{\left( \lambda + \frac{\alpha+1}{2} \right)^2}.$$

Dabei wurde  $A_{x+1}(P_0)$  als langsam veränderliche Funktion vor das Integral gezogen. Für  $\alpha < 1$  erhält man mit Gl. (43a)

$$\left. \begin{aligned} \frac{dN_\gamma^P}{dk} (\alpha < 1) &= b \cdot k^{-\lambda} \\ b &= 2a\xi \frac{1-\alpha}{1-x} \gamma^{\lambda-1} \psi(\alpha, \lambda) \end{aligned} \right\} \quad (45)$$

wo

$$\psi(\alpha, \lambda) = \frac{1}{\lambda - \alpha - 1} - \frac{1}{\lambda} - \frac{\alpha+1}{\lambda^2}$$

ist. Bei diesen Werten von  $\alpha$  fällt also das Photonenpektrum mit derselben Potenz ab wie das der primären Nukleonen, unabhängig von dem speziellen Wert des Exponenten  $\alpha$ .

#### Mittlere Energien ( $k \approx M$ ).

Die Formeln (44) und (45) gelten nur für Photonenenergien, die groß sind gegen die Ruheenergie des Nukleons. Bei niedrigeren Energien kann man nicht mehr die asymptotischen Formeln (41) für  $p_{0\max}(P_0)$  usw. verwenden, sondern muß an Stelle von (43) das genauere Spektrum (35)

zugrunde legen, das man für  $k^2 = (m/2)^2$  als Funktion von  $P_0$  schreiben kann

$$\frac{dn_\gamma}{dk} = \frac{\zeta}{\alpha+1} A_\alpha(P_0) \gamma M \left(\frac{P_0}{M}\right)^{\frac{\alpha-1}{2}} f_\alpha\left(\frac{P_0}{M}\right) \times$$

$$\times \left\{ \frac{1}{k^{1+\alpha}} - \frac{1}{p_{0\max}^{1+\alpha}(P_0)} \left(1 + (1+\alpha) \lg \frac{p_{0\max}}{k} \frac{P_0}{k} \right) \right\}$$

mit

$$f_\alpha(x) = \frac{1}{\sqrt{2(x-1)}} \left( \sqrt{2(x+1)-2} \left(1 + \sqrt{\frac{x^2-1}{x}}\right)^{\frac{\alpha+1}{2}} \right.$$

$$\left. x = \frac{P_0}{M}; \quad f_\alpha(x) \sim \frac{1}{2} x^{\frac{\alpha+1}{2}} \right.$$

$$\left. p_{0\max}(x) = \gamma M \left( \sqrt{2(x+1)-2} \right) (x + \sqrt{x^2-1})^{\frac{1}{2}} \right\} \quad (46)$$

Für Photonenenergien von der Größenordnung einiger Nukleonenmassen ist nun die untere Grenze  $P_0/k$  des Integrals (39) relativ klein, d.h. man muß über einen großen Energiebereich integrieren, in dem man aber das Primärspektrum nicht als einfaches Potenzgesetz mit demselben Exponenten für das ganze Energiegebiet darstellen kann. Ist die Photonenenergie aber so klein, daß  $P_0(k)$  unterhalb der geomagnetischen Abschneideenergie  $P_a$  liegt, so ist, wie schon erwähnt, die Form des Photonspektrums im wesentlichen unabhängig von  $\lambda$  und nur der absolute Wert der Photonenzahl wird etwas ungenau, wenn man einen konstanten mittleren Exponenten  $\lambda$  für das ganze Primärspektrum annimmt.

Es soll nun hier die Energieverteilung der Photonen in diesem Bereich  $k_1, k_2, k^2 = (m/2)^2$  berechnet werden, wobei  $k_1$  die höchste Energie für ein Zerfallsphoton ist, das beim Stoß eines primären Nukleons mit der Energie  $P_a$  entstehen kann, d.h.  $k_1$  ist gegeben durch  $P_0(k_1) = P_a$ . Jedes Nukleon mit  $P_0 = P_a$  kann also ein Photon mit  $k = k_1$  erzeugen. Gemäß S. 590 beträgt  $P_a$  in einer geomagnetischen Breite von 50° N etwa 3 BeV, das entspricht einer Photonenenergie  $k_1$  von nicht als 2 BeV als obere Gültigkeitsgrenze. Mit (46) und (38) ergibt sich für das Spektrum der Zerfallsphotonen in dem angenommenen Energiebereich

$$\frac{dN_\gamma^{\text{zp}}}{dk} \approx C_\alpha(P_a) \left\{ \frac{k^{-1+\alpha}}{\lambda - \frac{\alpha+3}{2}} - \frac{P_a^{-1+\alpha}}{\lambda + \frac{\alpha-1}{2}} \times \right.$$

$$\times \left( 1 + \frac{1+\alpha}{\lambda + \frac{\alpha-1}{2}} + (1+\alpha) \lg \frac{P_a}{k} \right) \left. \right\}, \quad (47)$$

wo

$$C_\alpha(P_a) = \frac{\zeta \gamma^\alpha}{\alpha+1} M^{-\lambda+2} A_\alpha(P_a) f_\alpha\left(\frac{P_a}{M}\right) \left(\frac{P_a}{M}\right)^{\frac{\alpha-3}{2}-\lambda}$$



denn  $f_z(P_0, M) A_z(P_0, M)$  ist für  $P_0 M \lesssim 3$  eine langsam veränderliche Funktion und kann vor das Integral gezogen werden.

Im wesentlichen ist also hier:

$$\frac{dN_{\gamma}^P}{dk} \sim k^{-(1+\alpha)}.$$

Zusammenfassend kann man über das theoretisch zu erwartende Spektrum der Zerfallsphotonen in großen Höhen sagen:

1. Das Maximum von  $\frac{dN_{\gamma}^P}{dk}$  liegt stets bei  $k = \frac{m}{2}$ ; denn im Spektrum  $\frac{dn_{\gamma}}{dk}(k, P_0)$  für Stöße mit der Primärenergie  $P_0$  ist das Maximum unabhängig von  $P_0$ .

Die genaue Form des Spektrums für Energien kleiner etwa 300 MeV hängt wesentlich von der angenommenen Energieverteilung der langsamen neutralen Mesonen ab, über die man vorerst theoretisch noch nichts sagen kann. Auch werden gerade in diesem Gebiet die experimentellen Ergebnisse verzerrt durch sekundäre Streuung der Mesonen an den Nukleonen des Atomkerns, in dem sie entstanden sind.

2. Im Gebiet zwischen etwa 400 und 2000 MeV (in  $50^\circ N$ ) ist die Form des Spektrums im wesentlichen unabhängig von der Energieverteilung der Primären und fällt etwa mit  $k^{-(1+\alpha)}$  bzw. gemäß (47) ab.

3. Nach einem Übergangsgebiet, in dem die Integration (39) für allgemeine  $\alpha$  nicht mehr geschlossen auszuwerten ist, wird dann für  $k > 10$  BeV der Exponent des Photonenspektrums gleich dem des Primärspektrums, wenn  $\alpha \leq 1$  ist. Für  $\alpha > 1$  bekommt man in diesem Gebiet einen Abfall mit  $k^{-\lambda + \frac{1-\alpha}{2}}$ .

Bis auf die Lage des Maximums bekommt man für die Energieverteilung der geladenen Mesonen in großen Höhen [1] im wesentlichen dasselbe Verhalten wie hier für das Photonenspektrum angegeben ist.

### *Vergleich mit den Experimenten aus der Höhenstrahlung.*

Nach Messungen von CARLSON und Mitarbeitern [4] fällt das differentielle Photonenspektrum in großen Höhen (etwa 21000 m) mit  $k^{-(1,6 \pm 0,2)}$  ab für Energien zwischen 200 und 800 MeV. Denselben Exponenten bekommen CAMERINI u. a. [4a] für das Spektrum der Mesonen in 21000 m im Energiegebiet von 250 bis 1400 MeV. Ein Vergleich dieser Messungen mit Formel (43) führt zu  $\alpha = 0,6 \pm 0,2$ . Dabei ist angenommen, daß die auslösende Strahlung für Sterne mit schnellen Mesonen im wesentlichen nur aus Nukleonen besteht, deren Energie größer ist als die durch die geomagnetische Breite am Beobachtungsort gegebene Grenzenergie  $P_a \approx 3 \cdot 10^9$  eV für geladene primäre Nukleonen. Allerdings gibt es sicherlich noch Nukleonen geringerer Energie, die aus Kernprozessen in großen Höhen stammen (eventuell auch primäre

Neutronen), aber solche Teilchen sind in 21 000 m noch nicht sehr häufig und werden auch im allgemeinen nur zu einer Aufheizung des getroffenen Kernes führen. Das so bestimmte  $\alpha$  ist dann unabhängig von der Form des Spektrums der sternerzeugenden Strahlung.

Mit  $\alpha = 0,6 \pm 0,2$  wächst die Multiplizität der Mesonen mit  $P_0^{+0,3, -0,1}$  an, wenn man annimmt, daß der mittlere Inelastizitätsgrad  $\bar{\eta}$  unabhängig ist von  $P_0$ .

Die sekundäre Streuung der Mesonen im Atomkern ist hier nicht berücksichtigt und es ist anzunehmen, daß sie in diesem Energiegebiet nicht mehr sehr wesentlich ist. Dadurch würde die Energie im Mesonenspektrum nach kleineren Wellenzahlen hin verschoben und damit die experimentelle Energieverteilung der Photonen etwas steiler als man es für Stöße freier Nukleonen erwarten sollte<sup>1</sup>.

Da der oben bestimmte Wert von  $\alpha$  kleiner als 1 ist, fällt das Spektrum (40) der Zerfallsphotonen für Energien groß gegen 1000 MeV mit gleichen Exponenten ab wie das der primären Nukleonen. Dasselbe gilt für das Mesonenspektrum. Direkte Messungen in großen Höhen liegen für diese hohen Energien noch nicht vor. SANDS [14] bestimmt das Mesonenspektrum für  $p_0 > 10 m_\pi$  aus Messungen der Intensität langsamer  $\mu$ -Mesonen in verschiedenen Höhen und der Energieverteilung auf Seehöhe. Er bekommt einen Abfall mit  $p_0^{-1}$ . Messungen des Photonenspektrums in etwa 3000 m [15] (von 1 bis 30 BeV) führen zu einem Exponenten  $-2,6$  bis  $-3,0$  für das differentielle Spektrum. Da in dieser Höhe der größte Teil der weichen Strahlung aus Kernprozessen kommt, entspricht das so gemessene Spektrum etwa dem Erzeugungsspektrum der Photonen. Aber diese Bestimmungen der hochenergetischen Seite des Photonen- bzw. Mesonenspektrums sind noch ziemlich unsicher. Dasselbe gilt auch für den Abfall des primären Nukleonenspektrums, wenn  $P_0 = M$ . Jedenfalls sind die so bestimmten Exponenten mit dem angegebenen Wert  $\lambda = 2,5$  bis  $2,7$  gut vertraglich.

Sehr wesentlich ist der Vergleich des Photonenspektrums mit dem der geladenen  $\pi$ -Mesonen. Im Energiebereich der Messungen von CARLSON und CAMERINI stimmen die Exponenten der beiden Spektren innerhalb der Meßgenauigkeit gut überein, und die gesamte Photonenausbeute entspricht der gemessenen, wenn man  $\xi \approx 1$  annimmt, wenn also bei der Entstehung auf je zwei geladene ein neutrales  $\pi$ -Meson kommt. Diese Übereinstimmung und das gut ausgeprägte Maximum des Photonenspektrums bei  $m/2 \approx 75$  MeV lassen darauf schließen, daß auch bei höheren Energien der wesentliche Teil der beim Stoß zweier Nukleonen entstehenden Photonen durch den Zerfall neutraler  $\pi$ -Mesonen entsteht.

<sup>1</sup> Es wäre interessant, das Spektrum von Photonen und Mesonen aus einer Statistik zu bestimmen, in der man nur Sterne mit wenigen schwarzen Spuren ( $N_h < 6$ ) berücksichtigt.

*Die Winkelverteilung der Mesonen im Schwerpunktsystem.*

Bisher wurde angenommen, daß die Winkelverteilung der Mesonen im Schwerpunktsystem der Nukleonen isotrop ist, und aus dem Vergleich von Formel (47) mit den Experimenten ergab sich für den Exponenten  $\alpha \approx 0,6$ . Demnach fällt das differentielle Spektrum der Mesonen im Schwerpunktsystem etwa mit  $p_0^{-1,6}$  ab. Welchen Einfluß hat nun die Annahme einer anisotropen Winkelverteilung auf diese Bestimmung von  $\alpha$ ? Nimmt man z.B. ein Spektrum der Form

$$dN_0 = \zeta A_\alpha (p'_{0\max}) \varepsilon' \frac{p' d p'_0}{p'^{\alpha+2}_0} \frac{1 + \frac{a \cos \vartheta'}{1 - \frac{a}{3}} \sin \vartheta' \frac{d \vartheta' d \varphi'}{4\pi}}, \quad (48)$$

so ergibt sich im Laborsystem für  $p_0^2 \gg m^2$  an Stelle von Gl. (22)

$$dN_0 = \frac{\zeta \varepsilon'}{4\pi} A_\alpha (1 - \beta^2)^{\frac{\alpha+2}{2}} \frac{d p_0}{p_0^{2+\alpha}} \frac{\sin \vartheta d \vartheta d \varphi}{(1 - \beta \cos \vartheta)^{2+\alpha}} \frac{1 + a \left( \frac{\cos \vartheta - \beta}{1 - \beta \cos \vartheta} \right)^2}{1 - \frac{a}{3}}. \quad (49)$$

Im Schwerpunktsystem bedeutet die angenommene Form eine Bevorzugung der Richtung, in der sich die beiden Nukleonen vor dem Stoß bewegen. FERMI [2] weist darauf hin, daß eine solche Verteilung bei sehr hohen Energien zu erwarten ist, wenn man die Erhaltung des Drehimpulses bei dem Stoßereignis berücksichtigt. Die Winkelverteilung im Laborsystem für schnelle Mesonen wird dadurch nach vorne etwas enger als bei einer isotropen Verteilung im Schwerpunktsystem zu erwarten ist. Für die Energieverteilung der Mesonen bekommt man durch Integration über alle Winkel

$$\left. \begin{aligned} \frac{d n_0}{d p_0} &= \frac{\zeta \varepsilon'}{2 \left( 1 + \frac{a}{3} \right)} A_\alpha \left[ \frac{1 - \beta^2}{\beta} \left( \frac{1 + \beta}{1 - \beta} \right)^{\frac{\alpha+1}{2}} \frac{p_0^{-\alpha+1}}{\alpha+1} \right. \\ &\quad \left. + \left\{ \left( 1 + \frac{a}{\beta^2} \right) \cdot \left( 1 - \frac{p_0}{p_{0\max}} \right)^{\alpha+1} \right\} - \frac{\alpha+1}{\alpha+2} \frac{2(1-\beta)}{\beta^2} a \left( 1 - \left( \frac{p_0}{p_{0\max}} \right)^{2+\alpha} \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\alpha+1}{\alpha+3} \frac{(1+\beta)^2}{\beta^2} a \left( 1 - \left( \frac{p_0}{p_{0\max}} \right)^{\alpha+3} \right) \right] \end{aligned} \right\} \quad (50)$$

Dieser Ausdruck unterscheidet sich nur unwesentlich von Gl. (34); den Einfluß der neu hinzukommenden Terme proportional  $a$  auf den Abfall des Spektrums kann man vernachlässigen. Entsprechend erhält auch das Spektrum (46) der Zerfallsphotonen im wesentlichen seine alte Form und dasselbe gilt für den zur Bestimmung von  $\alpha$  herangezogenen Ausdruck (47).

## Nomenklatur zu Teil II.

Alle Werte beziehen sich auf das Schwerpunktsystem.

$\epsilon$  Gesamte Energie, die beim Stoß ins Mesonenspektrum übertragen wird.  
 $\epsilon' = \gamma(P'_0 - M)$ .

$\bar{E}_m$  Erwartungswert der Energie im Spektrum der geladenen Mesonen.

$\bar{E}_m^0$  Erwartungswert der Energie im Spektrum der neutralen Mesonen bzw. deren Zerfallsphotonen.

$\bar{E}_s^A$  Erwartungswert der Energie, die durch Abstrahlung geladener Mesonen vom Spin  $s$  in das elektromagnetische Feld übergeht.

$\bar{E}_s^P$  Erwartungswert der Gesamtenergie, die durch Bremsstrahlung eines Protons bzw. Neutrons in das elektromagnetische Feld geht.  $s$  gibt den für die Mesonen des Kernfeldes angenommenen Spin an.

$W_s^X$  Bruchteil der Energie des Teilchens  $X$  der durch Bremsstrahlung ins elektromagnetische Feld übergeht. (Für die Mesonen ist der Spin  $s$  angenommen.)

$\chi_s^P$  Bruchteil der Energie  $\epsilon'$ , der durch Bremsstrahlung eines Protons bzw. Neutrons ins Photonenfeld übergeht.

$\chi_s^A$  Bruchteil der Energie  $\epsilon'$ , der insgesamt durch Abstrahlung der geladenen Mesonen in das Photonenfeld übergeht.

## II. Entstehung von Photonen durch Abstrahlung geladener Teilchen.

## a) Abstrahlung von Photonen bei der Entstehung geladener Mesonen.

Im folgenden soll nun der Beitrag der Abstrahlung geladener Mesonen zum Photonenpektrum betrachtet werden, und zwar für zwei mögliche Spinwerte der  $\pi$ -Mesonen.

*Mesonen mit Spin 0.*

Ein skalares oder pseudoskalares Teilchen in Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld kann man z.B. beschreiben durch die relativistische Wellengleichung

$$\left\{ \left( \frac{\partial}{\partial x_\nu} - i e A_\nu \right)^2 - m^2 \right\} \psi = 0.$$

Die Kopplung beruht hier allein auf der Ladung des Mesons, und man bekommt, wie es klassisch zu erwarten ist, ein logarithmisches Anwachsen der Photonenabstrahlung mit der Energie  $p_0$ , mit der das Meson im Schwerpunktsystem der Nukleonen entsteht. Berechnet man nach der gewöhnlichen Störungstheorie das Matrixelement erster Ordnung für den Übergang von einer auslaufenden Kugelwelle ( $j=0$ ) als Anfangszustand zu einer ebenen Welle und einem Photon als Endzustand, so ergibt sich die differentielle Übergangswahrscheinlichkeit zu  $\Delta$

$$d\omega(k', p'_0) = \frac{\alpha_e}{\pi} \frac{dk'}{k'} \times \left[ \frac{1}{8} \left| \frac{p_0'^2 - m^2}{p_0'^2 - m^2} - \frac{(p'_0 - k')^2 - m^2}{(p'_0 - k')^2 - m^2} - 2 \right|^2 \frac{(p_0 - k)^2 - m^2}{p_0^2 - m^2} \right] \quad (51)$$



( $\alpha_s$  = Feinstrukturkonstante), wobei die Integration über alle Winkel bereits ausgeführt ist.  $p'_0$  ist die Energie, mit der das Meson im Schwerpunktsystem der Nukleonen entsteht.

Für  $p'_0 \gg m$  kann man schreiben

$$d\omega = \frac{\alpha_s}{\pi} \frac{dk'}{k'} \left\{ \lg \left( \frac{2p'_0}{k'} - 1 \right) - 2 \left( 1 - \frac{k'}{p'_0} \right) \right\}. \quad (52)$$

Der Erwartungswert der gesamten auf diese Weise ins Photonspektrum übergegangenen Energie ist dann mit Gl. (51) und (4) für  $p_{\text{max}} \gg m$  und  $\alpha < 1$

$$\bar{E}_0^A = (1 - \zeta) A_\alpha \epsilon' \frac{\alpha_s}{\pi} \frac{p'_0{}^{1-\alpha}}{1-\alpha} \left\{ \lg \frac{2p'_{0\text{max}}}{m} - \left( \frac{3}{2} - \frac{1}{1-\alpha} \right) \right\}, \quad (53)$$

wenn man das Spektrum (4) für die geladenen  $\pi$ -Mesonen im Schwerpunktsystem zugrunde legt. Dieses Spektrum gibt die resultierende Energieverteilung der Photonen nach der Durchmischung, d.h. nachdem sich das „turbulente“ Gleichgewicht eingestellt hat. Primär werden die Mesonen mit geringerer Multiplizität aber höherer Geschwindigkeit erzeugt, und das endgültige Spektrum ergibt sich erst durch ihre gegenseitige Streuung. Die Einstellung dieses Gleichgewichtes geht aber bei der starken Kopplung zwischen Nukleonen und  $\pi$ -Mesonen so rasch vor sich, daß bei der hier vorliegenden schwachen Wechselwirkung der  $\pi$ -Mesonen mit dem elektromagnetischen Feld in diesem Durchmischungsprozeß keine Photonen entstehen können.

Die der Gl. (53) entsprechende Gesamtenergie der Zerfallsphotonen ist gemäß den Formeln (1) und (22)

$$\bar{E}_{m_0} = \zeta A_\alpha \epsilon' \frac{p'_0{}^{1-\alpha}}{1-\alpha}, \quad (54)$$

also

$$\frac{\bar{E}_0^A}{\bar{E}_{m_0}} \approx \frac{1-\zeta}{\zeta} \frac{\alpha_s}{\pi} \left\{ \lg \frac{2p'_{0\text{max}}}{m} - \frac{3}{2} - \frac{1}{1-\alpha} \right\}, \quad (55)$$

bzw. wenn  $P_0 \gg M$

$$\frac{\bar{E}_0^A}{\bar{E}_{m_0}} = \frac{1-\zeta}{\zeta} \frac{\alpha_s}{\pi} \left\{ \lg \frac{\gamma^{1/2} M P_0}{m} - \frac{3}{2} - \frac{1}{1-\alpha} \right\}. \quad (55a)$$

Dieses Verhältnis bleibt auch bei Stößen höchster Energie (etwa  $10^{17}$  eV) kleiner als  $\alpha$ , (wenn man  $\alpha \approx 0,5$  und  $\zeta \approx 1$  wählt gemäß Teil I); der Beitrag der Abstrahlung geladener Mesonen vom Spin 0 zur Energie, die über die neutralen Mesonen ins Photonspektrum kommt, ist also stets geringer als 2%. Wählt man einen größeren Exponenten  $\alpha$  für das Mesonenspektrum, so wird  $\bar{E}_0^A/\bar{E}_{m_0}$  noch kleiner, da die Zahl der Mesonen mit hoher Geschwindigkeit im Schwerpunktsystem um so kleiner wird, je größer  $\alpha$  ist.

### Mesonen mit Spin 1.

Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn man den geladenen Mesonen den Spin 1 zuschreibt. Ein solches Teilchen hat bei hohen Energien eine starke Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld. Formal liegt das daran, daß z.B. bei einem Streuprozeß diejenigen Matrixelemente, die Übergänge zwischen longitudinalen und transversalen Zuständen des Mesons enthalten, stets mit einem Faktor  $\frac{p_0^2 + m^2}{2m p_0}$  versehen sind und somit bei höheren Energien linear mit  $p_0$  anwachsen [16]<sup>1</sup>. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß es sich um eine zusätzliche Wechselwirkung des Teilchens auf Grund seines magnetischen Spinmomentes handelt. Natürlich muß in einer relativistisch invariant formulierten Theorie das vom magnetischen Moment herrührende Feld eines bewegten Mesons außerhalb eines Bereiches von der Größenordnung der COMPTON-Wellenlänge des Mesons einfach durch eine LORENTZ-Transformation aus dem Feld für das ruhende Teilchen hervorgehen. Deshalb kann das verschiedenartige Verhalten von Vektor und Spinorteilchen bei Stößen höherer Energie (kleinen Stoßparametern) nur aus der „inneren Struktur“ der Elementarteilchen zu verstehen sein, wie auch das Spinphänomen. Man kann sagen, daß diese Erscheinungen mit inneren Zitterbewegungen der Teilchen zusammenhängen, die durch die Analyse der Operatoren  $\alpha_\mu$  beim Elektron (SCHRÖDINGER) bzw.  $\beta_\mu$  beim Vektormeson (KEMMER, HEITLER) nahegelegt werden; aber diese Modellvorstellungen haben wenig Wert, da es sich ja hier um prinzipiell nicht beobachtbare Größen handelt.

Eine weitere Verstärkung der Wechselwirkung ergibt sich, wenn man nicht, wie bisher angenommen, dem ruhenden Meson ein „natürliches“ magnetisches Moment  $e/2m$  zuschreibt, sondern von der Möglichkeit Gebrauch macht, daß man zur LAGRANGE-Funktion noch einen Term der Form  $B \cdot \frac{ie}{2} (\psi_i^* \psi_k - \psi_k^* \psi_i) f_{ik}$  mit einer dimensionslosen Konstanten  $B$  hinzufügen darf, der zu einem magnetischen Spinnmoment  $(1 + B)e/2m$  für das ruhende Teilchen führt. Von diesem Zusatz soll aber im weiteren abgesehen werden.

Für Mesonenenergien  $p_0$  kleiner als etwa 2 BeV im Schwerpunktsystem der stoßenden Nukleonen kann man dann noch die Abstrahlung von entstehenden Vektormesonen nach der bisherigen Quantenelektrodynamik berechnen. SCHIFF<sup>8</sup> hat so die Photonenausbeute bei der Entstehung eines geladenen Mesons der Energie  $p_0$  berechnet unter der Annahme einer punktförmigen Quelle für die auslaufende Kugelwelle im Anfangszustand. Für den relativistischen Fall ( $p_0^2 \gg m^2$ ) ergibt sich

<sup>1</sup> Bei Spin  $\frac{1}{2}$  tritt ein solcher Effekt nicht auf.

die Übergangswahrscheinlichkeit

$$d\omega_1 = \frac{\alpha_s}{54\pi} \frac{1}{m^4} \left( \frac{(\vec{p}'_0 - \vec{k}')^2 - m^2}{p_0'^2 - m^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left\{ 2k'^2 (2 + 3 \cos^2 \vartheta') + \right. \\ \left. + 10k' \sqrt{(\vec{p}'_0 - \vec{k}')^2 - m^2} \cos \vartheta' (1 + \cos^2 \vartheta') + \right. \\ \left. + 5 \{ (\vec{p}'_0 - \vec{k}')^2 - m^2 \} (1 + \cos^2 \vartheta') \right\} \sin \vartheta' d\vartheta' dk'. \quad (56)$$

Die Integration über alle Winkel führt zu der Energieverteilung

$$\frac{d\omega_1}{dk'} = \frac{4}{3} \frac{\alpha_s}{54\pi} \frac{k'^3}{m^4} \left( \frac{(\vec{p}'_0 - \vec{k}')^2 - m^2}{p_0'^2 - m^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left\{ 0 + \frac{10}{k'^2} \{ (\vec{p}'_0 - \vec{k}')^2 - m^2 \} \right\}. \quad (57)$$

Dieses Spektrum soll nun zusammengesetzt werden mit dem der geladenen  $\pi$ -Mesonen (4). Durch Summation über  $\vec{p}'_0$  erhält man dann die Verteilung der so erzeugten Photonen im Schwerpunktsystem

$$\left. \begin{aligned} \frac{dN_\gamma}{dk'} &= \int_{m \leq p_0' \leq p_0' \max} \frac{d\omega_1}{dk'} (\vec{p}'_0, k') \frac{dN_{\pi^\pm}}{dp_0'} (\vec{p}'_0) d\vec{p}'_0 \\ &= A_\alpha (p_0' \max) \varepsilon' (1 - \zeta) \frac{4}{3} \frac{\alpha_s}{54\pi} \frac{k'^3}{m^4} \\ &\quad \times \left\{ \frac{1}{p_0' \max} g\left(\frac{k'}{p_0' \max}\right) - \frac{1}{(m + k')^2} g\left(\frac{k'}{m + k'}\right) \right\} \end{aligned} \right\} \quad (58)$$

für  $k'^2 \gg m^2$

mit

$$g(x) = \frac{16}{2} x x^2 - \frac{50}{1} x x^{-1} - \frac{109}{x} + \frac{127}{x+1} x - \\ - \frac{77}{x+2} x^2 + \frac{9}{x+3} x^3; \quad \alpha \neq 0; 1; 2.$$

Für die in Gl. (58) ausgeschlossenen Werte von  $\alpha$  tritt an Stelle der entsprechenden Potenz in  $g(x)$  ein Logarithmus.

In Fig. 5 ist die Photonenzahl  $dN_\gamma/dk'$  als Funktion der Energie  $k'$  im Schwerpunktsystem aufgetragen (Kurve *b*), und zwar für einen Stoß mit  $P_0 = 7$  BeV. Zum Vergleich ist noch das Spektrum der Zerfallsphotonen der neutralen Mesonen für diesen Fall eingezeichnet (Kurve *a*). Während im Bereich niedriger Energien ( $k' \ll p_0' \max$ ) die Zerfallsphotonen bei weitem überwiegen, bekommt man bei höheren Energien mehr Photonen durch die Abstrahlung der geladenen Vektormesonen.

Besonders interessiert nun der Erwartungswert der Gesamtenergie im Photonenspektrum, die durch Abstrahlung geladener  $\pi$ -Mesonen vom Spin 1 übertragen wird. Aus Gl. (58) ergibt sich für  $p_0'^2 \gg m^2$

$$\bar{E}_1^A = A_\alpha (p_0' \max) \varepsilon' \frac{11\alpha_s}{4860\pi} \frac{1-\zeta}{5-\alpha} \frac{1}{m^4} p_0'^{5-\alpha} \max. \quad (59)$$

Wie man sieht, ist für  $\alpha < 1$   $\bar{E}_1^A \sim \epsilon' (\dot{p}'_{0\max}/m)^4$  also etwa proportional  $P_0^{2,5}$  für höhere Energien ( $P_0$  ist wieder die Energie des stoßenden Nukleons im Laborsystem). Dividiert man  $\bar{E}_1^A$  durch den entsprechenden Ausdruck für die Gesamtenergie im Spektrum der geladenen Mesonen  $\bar{E}_{m\pm} = (1 - \zeta) \epsilon'$ , so wird für  $\dot{p}'_{0\max}^2 \gg m^2$  und nach S. 576

$$\frac{\bar{E}_1^A}{\bar{E}_{m\pm}} = \frac{1}{5 - \alpha} \frac{11\alpha_s}{4860\pi} \left\{ \begin{array}{ll} (1 - \alpha) \left( \frac{\dot{p}'_{0\max}}{m} \right)^4 & \text{für } \alpha < 1 \\ (\alpha - 1) \left( \frac{\dot{p}'_{0\max}}{m} \right)^{5-\alpha} & \text{für } \alpha > 1 \\ \frac{1}{\lg \frac{\dot{p}'_{0\max}}{m}} \left( \frac{\dot{p}'_{0\max}}{m} \right)^4 & \text{für } \alpha = 1. \end{array} \right\} \quad (60)$$

In Fig. 6 ist  $(1 - \zeta) \frac{\bar{E}_1^A}{\bar{E}_{m\pm}}$  für  $\alpha = 0,6$  dargestellt. Man sieht, daß bereits bei Stößen mit  $P_0 \approx 7$  BeV im Mittel mehr als 1% der Energie, die in das Mesonenspektrum geht, in Photonenenergie verwandelt wird. Bei 10 BeV sind es schon mehr als 10% und bei 20 BeV wären es bereits 50%, wenn man Formel (56) so weit extrapolieren dürfte. Nimmt man  $\zeta = \frac{1}{5}$  (entsprechend der symmetrischen Theorie), so würde das bedeuten, daß bei  $P_0 \approx 20$  BeV nahezu der gleiche Energiebetrag durch Abstrahlung von Mesonen, wie durch Zerfall neutraler Mesonen in das Photonenpektrum geht. Aber bei so hohen Energien wird die Kopplung der geladenen Vektormesonen mit dem elektromagnetischen Feld so stark, daß eine Beeinflussung der Mesonenerzeugung zu erwarten ist, d. h. es ist nicht mehr sinnvoll die Entstehung von Mesonen und die Abstrahlung von Photonen als getrennte Prozesse zu behandeln, vor allem nicht unter Zugrundelegung des Mesonenspektrums, das sich nach der Durchmischung in dem beim Stoß sich ablosenden Wellenpaket einstellt. Infolge der starken Wechselwirkung der Photonen mit den Mesonen ist es jetzt möglich geworden, daß sie schon in der kurzen Zeit erzeugt werden können, die zur Einstellung des „turbulenten“ Gleichgewichtes im Mesonenspektrum benötigt wird. Die Form des Spektrums der geladenen Mesonen wird dadurch auch etwas verändert, und zwar qualitativ in der Weise, daß es nach höheren Energien steiler abfällt; denn die Kopplung mit dem elektromagnetischen Feld ist stark von der Energie abhängig, so daß die schnellen Teilchen viel mehr Energie in das Photonenfeld abgeben als die langsameren und somit stärker gedämpft werden.

Wieviel Prozent der Gesamtenergie im Mesonenspektrum werden nun bei hohen Stoßenergien in das Photonenfeld übergehen? Um zu einer quantitativen Abschätzung von  $\bar{E}_1^A/\bar{E}_{m\pm}$  bei hohen Energien zu kommen ist es angebracht, das bisher verwandte Bild des Explosionsprozesses noch etwas zu verallgemeinern, indem man annimmt, daß in dem kleinen



Volumen des Wellenpaketes die Energie gleichmäßig auf die vorhandenen Freiheitsgrade verteilt wird, die gleich leicht vom Anfangszustand aus erreichbar sind. Dabei ist unter Anfangszustand die Universalmischung von Materie zu verstehen, die bei der Lokalisation eines großen Energiebetrages in dem kleinen Volumen infolge der nichtlinearen Wechselwirkungen entsteht. Die Kopplung von Photonen und Mesonen ist bei

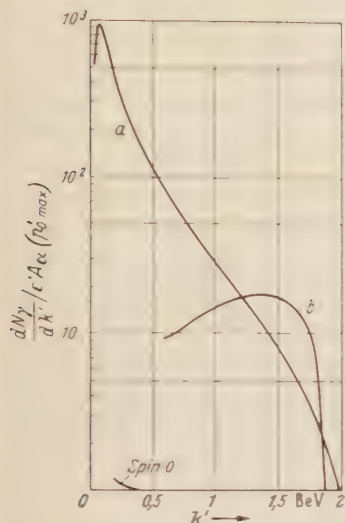


Fig. 5.

Fig. 5. Spektrum der Photonen im Schwerpunktsystem, die durch Abstrahlung geladener  $\pi$ -Mesonen vom Spin 1 entstehen (Kurve *b*). Kurve *a* gibt die Energieverteilung der im gleichen Stoßprozeß entstehenden Zerfallsphotonen. ( $P_0 = 7$  BeV  $\xi = \frac{1}{3}$ ,  $\alpha = 0,6$ )

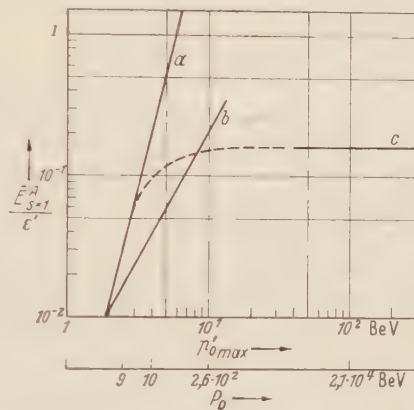


Fig. 6.

Fig. 6. Bruchteil des Erwartungswertes der Gesamtenergie im Mesonenspektrum, der durch Abstrahlung geladener Vektormesonen in das Photonspektrum übergeführt wird. *a* Punktförmiges Nukleon, *b* verschmiertes Nukleon  $\frac{\bar{E}_1^A}{\bar{E}_{m^+}} \sim \left(\frac{p_0^{max}}{m}\right)^2$ , *c* statistisch berechneter Wert. [Mit den Kurven *a* und *b* ist

genauer  $(1-\xi) \cdot \frac{\bar{E}_1^A}{\bar{E}_{m^+}}$  aufgetragen; für  $\frac{\bar{E}_1^A}{\bar{E}_{m^+}} \ll 1$  ist dies  $\approx \frac{\bar{E}_1^A}{e'}$  [s. Gl. (61)].]

an. Ist nun die Stoßenergie hoch ( $P_0 \sim 20$  BeV), so entstehen primär, also vor der Durchmischung, noch relativ viele Mesonen mit Energien größer als 3 BeV im Schwerpunktsystem, und man kann annehmen, daß die Wechselwirkung Photon–Meson–Nukleon nahezu von derselben Größenordnung ist wie die zwischen Meson und Nukleon. Dann wird aber die Energie zwischen den beiden Feldern aufgeteilt entsprechend den statistischen Gewichten der zugehörigen Teilchen. Der Gewichtungsfaktor für Photonen ist 2 entsprechend den beiden Polarisationsrichtungen. Für geladene Vektormesonen wird derselbe 6, denn

<sup>1</sup> Nach SCHIFF [8] gehen bei einem im Schwerpunktsystem der stoßenden Nukleonen mit der Energie  $p_0' = 2,5$  BeV entstehenden Meson 50% dieser Energie in das Photonspektrum.

man hat zwei Ladungsvorzeichen und je drei Polarisationsrichtungen. Dies führt zu

$$\frac{\bar{E}_1^A}{\bar{E}_{m^+}} (P_0 \gg 20 \text{ BeV}) \approx 0,33.$$

Nun ist

$$\frac{\bar{E}_{m^0}}{\bar{E}_{m^+} + \bar{E}_1^A} = \frac{\zeta}{1 - \zeta} \quad \dagger$$

und

$$\bar{E}_{m^0} = \bar{E}_m = \bar{E}_1^A = E'.$$

man bekommt also für den Bruchteil der beim Stoß insgesamt umsetzbaren Energie  $E'$ , der über die Mesonen in das elektromagnetische Feld geht

$$\chi_1^A \equiv \frac{\bar{E}_1^A}{E'} = (1 - \zeta) \frac{\bar{E}_1^A / \bar{E}_{m^+}}{1 + \bar{E}_1^A / \bar{E}_{m^+}}. \quad (61)$$

$\chi_1^A$  beträgt in dem oben betrachteten Bereich sehr hoher Energien etwa 16,5%, wenn  $\zeta = \frac{1}{3}$  ist. Für kleinere Energien ist  $\chi_1^A$  als Funktion von  $P_0$  in Fig. 6 aufgetragen.

Der Wert  $\bar{E}_1^A / \bar{E}_m = 0,33$  ist im Rahmen dieser statistischen Betrachtung als eine obere Grenze aufzufassen, denn die Kopplung Nukleon—Photon geht stets über das Mesonenfeld und kann daher nicht stärker werden, als die zwischen Nukleon und Meson.

Weiter wurde bisher zur Berechnung der Abstrahlung der geladenen Mesonen angenommen, daß das Nukleon eine punktförmige Quelle für das Mesonenfeld ist. Wenn man es über einen endlichen Bereich verschmiert, so wird der Exponent in Formel (60) kleiner, die Abstrahlung also geringer. Gleichzeitig schneidet man dadurch aber auch die hohe Singularität in der Nukleon-Meson-Wechselwirkung ab, was die Multiplizität stark herunderdrückt. Wenn es aber dann bei extrem hohen Energien überhaupt noch zu einer Art Universal Mischung kommt, so sollte sich auch das oben beschriebene Gleichgewicht zwischen Mesonen und Photonen einstellen.

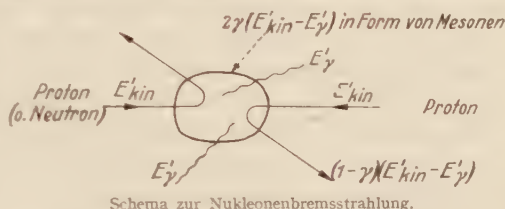
Bevor die Ergebnisse dieser Betrachtungen diskutiert werden, sei noch die Bremsstrahlung der primären Nukleonen betrachtet.

### b) Bremsstrahlung der primären Nukleonen.

Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung hochenergetischer Photonen ist die Bremsstrahlung der zusammenstoßenden schnellen Nukleonen. Wie schon erwähnt ist dieser Beitrag bei Energien von der Größenordnung der Nukleonenmasse klein gegenüber dem der Zerfallsphotonen der neutralen Mesonen. Wie liegen die Verhältnisse nun für höhere Energien, insbesondere bei solchen Stößen, die zu großen Luftschauern

† Zusammenstellung der Bezeichnungen auf S. 596.

Anlaß geben ( $10^{14}$  bis  $10^{17}$  eV)? Bei den hier angenommenen hohen Energien kann man die Kernnukleonen als freie Teilchen betrachten und hat es daher mit dem Zusammenstoß eines Protons mit einem anderen Proton oder Neutron zu tun. Nach BLOCH und NORDSIECK [17] ist dann die emittierte Bremsstrahlung gegeben durch die Differenz der elektromagnetischen Felder der beiden Nukleonen vor und nach dem Stoß. Eine wesentliche Bremsstrahlung wird sich also nur dann ergeben, wenn beide Teilchen einen großen Teil ihrer kinetischen Energie im Schwerpunktsystem beim Stoß verlieren; z.B. in Form von reellen Mesonen ausstrahlen. In den Formeln von S. 575 bedeutet dies, daß dann der Inelastizitätsgrad  $\gamma$  nicht viel kleiner als 1 ist, so daß man  $(1-\gamma)E'_{\text{kin}}$  näherungsweise gleich Null setzen kann. In diesem speziellen Fall des Überganges eines Nukleons (Elektrons) von der Geschwindigkeit  $cv$  zur Geschwindigkeit  $cv_c = 0$  lautet dann die Endformel von BLOCH und NORDSIECK [17] für die mittlere Anzahl der zwischen  $\mathbf{k}'$  und  $\mathbf{k}' + d\mathbf{k}'$  emittierten Photonen



$$dn_{\gamma} = \frac{\alpha_s}{(2\pi)^2} \frac{1}{k'^3} \frac{v^2 - (v\mathbf{k}')^2/k'^2}{(1 - (v\mathbf{k}')/k')^2} d\mathbf{k}'. \quad (62)$$

Durch Integration über alle Winkel bekommt man mit  $P'_0 = \frac{M}{\sqrt{1-v^2}}$

$$dN = \frac{\alpha_s}{\pi} \left\{ \frac{P'_0}{P'_0{}^2 - M^2} \lg \frac{P'_0 + \sqrt{P'_0{}^2 - M^2}}{P'_0 - \sqrt{P'_0{}^2 - M^2}} - 2 \right\} \frac{dk'}{k'} \quad (63)$$

und das ist für  $P'_0{}^2 \gg M^2$

$$\approx \frac{2\alpha_s}{\pi} \left\{ \lg \frac{2P'_0}{M} - 1 \right\} \frac{dk'}{k'}.$$

Der Bruchteil der Energie  $P'_0$  eines der stoßenden Nukleonen im Schwerpunktsystem, der so in das Photonenpektrum transportiert wird, ist dann

$$W' = \frac{\alpha_s}{\pi} \left\{ \frac{P'_0}{P'_0{}^2 - M^2} \lg \frac{P'_0 + \sqrt{P'_0{}^2 - M^2}}{P'_0 - \sqrt{P'_0{}^2 - M^2}} - 2 \right\}. \quad (64)$$

Ist das gestoßene Kernnukleon ein Proton, so liefert es auch diesen Bruchteil und man bekommt  $2W'$ . Dies kommt aber in höchstens 50% aller Fälle vor, so daß man im Mittel eine Ausbeute von etwa  $\frac{3}{2}W'$  erhält. Umgerechnet auf Bruchteile der Primärenergie des stoßenden

Protons im Laborsystem ergibt sich dann für Energien  $P_0 \gg M$

$$W_c = \frac{3}{2} \frac{2\alpha_s}{\pi} \left\{ \lg \sqrt{\frac{2P_0}{M}} - 1 \right\} \sqrt{\frac{2M}{P_0}}, \quad (64a)$$

denn

$$\frac{P'_0}{P_0} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2M(P_0 + M)}{P_0}} \approx \sqrt{\frac{2M}{P_0}}.$$

$W_c$  ist bei den bisher höchsten gemessenen Energien ( $P_0 \approx 10^6$  BeV) von der Größenordnung  $10^{-3}$ , was einer Energie von etwa  $10^5$  BeV entspricht, die im Mittel durch Bremsstrahlung in das Photonenpektrum im Schwerpunktsystem überführt wird. Dabei ist hier nur das COULOMB-Feld des Protons berücksichtigt, denn bei der Berechnung von  $d\kappa$ ,  $d\kappa'$  nach der Methode von BLOCH und NORDSIECK geht die Wechselwirkung des Nukleons mit dem Strahlungsfeld auf Grund seines magnetischen Momentes nicht ein. Das normale magnetische Moment  $e/2M$  eines Teilchens vom Spin  $\frac{1}{2}$  liefert aber bei hohen Energien keinen wesentlichen Beitrag zur Bremsstrahlung.

Außer den „normalen“ haben das Proton und auch das Neutron aber noch ein „anormales“ magnetisches Moment, das sicherlich auf der Kopplung dieser Teilchen mit dem Mesonenfeld beruht und durch die jedes Nukleon umgebende Mesonenwolke bestimmt wird. Im Teilchenbild kann man sich vorstellen, daß z.B. das Proton mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit in ein Neutron und ein positives Meson dissoziiert ist und entsprechend das Neutron in ein Proton und ein negatives Meson. Haben die Mesonen des Kernfeldes den Spin 1, so wird das anormale Moment im wesentlichen durch das innere magnetische Moment der Mesonen entstehen, während bei Spin 0 der Zusatz als Bahnmoment erzeugt werden muß. Hier interessieren nun die Wahrscheinlichkeiten  $\tau_p$  und  $\tau_N$  mit der Proton bzw. Neutron dissoziiert sind. Aus dem Schema

$$\uparrow P \rightarrow \uparrow N + \uparrow \pi^+$$

$$\uparrow N \rightarrow \uparrow P + \uparrow \pi^-$$

(die Pfeile geben die Richtung des Drehimpulses an) sieht man, daß

$$\mu_P = (1 - \tau_p) \frac{e}{2M} + \tau_p \mu_{\text{meson}}$$

$$\mu_N = -\tau_N \frac{e}{2M} - \tau_N \mu_{\text{meson}}.$$

Das negative Vorzeichen von  $\tau_N \frac{e}{2M}$  kommt dadurch zustande, daß das bei der Dissoziation des Neutrons entstehende Proton aus Gründen der Erhaltung des Drehimpulses den entgegengesetzten Spin hat wie das undissoziierte Neutron, d.h. das Moment  $-e/2M$ . Nimmt man nun



hier als kleinsten Wert für das magnetische Moment des  $\pi$ -Mesons das normale Moment  $\mu_{\text{meson}} = e 2 m_\pi$  an, so bekommt man mit  $\mu_P = 2,793$  und  $\mu_N = -1,928$  für die Dissoziationswahrscheinlichkeiten  $\tau_P = 0,34$  und  $\tau_N = 0,25$ . Bei größeren Werten von  $\mu_{\text{meson}}$  ergeben sich kleinere Wahrscheinlichkeiten, aber es ist auf Grund der bisher bekannten Wechselwirkungen des  $\pi$ -Mesons mit anderen Elementarteilchen nicht zu erwarten, daß sein magnetisches Moment wesentlich größer ist als das normale.

Dieses Modell soll nun dazu verwandt werden, den Beitrag zur Bremsstrahlung abzuschätzen, der auf Grund der zusätzlichen Wechselwirkung des Nukleons mit dem Photonenfeld durch sein anormales magnetisches Moment zu erwarten ist. Entsprechend dem verschiedenen Verhalten von Mesonen mit Spin 0 und 1 bei Stößen höherer Energie ist nun auch bei der Bremsstrahlung schneller Nukleonen die Photonenausbeute davon abhängig, welchen Spin man den geladenen Kernmesonen zuschreibt. Sind sie skalar oder pseudoskalar, so hat der Bruchteil der insgesamt abgestrahlten Primärenergie für das Proton im wesentlichen dieselbe Form wie  $W_1'$  bis auf einen konstanten Faktor der Größenordnung 1.

Zur Abschätzung der Bremsstrahlung für den vektoriellen Fall sei nun angenommen, daß die Nukleonen auch bei hohen Energien mit einer Wahrscheinlichkeit  $\tau_P$  bzw.  $\tau_N$  dissoziiert sind, die identisch ist mit der aus den anormalen magnetischen Momenten der ruhenden Teilchen berechneten. Dann stößt z.B. das Proton mit der Wahrscheinlichkeit  $(1 - \tau_P)$  als FLRM-Teilchen mit der Ladung  $e$  und dem magnetischen Spinmoment  $e 2M$  und entsprechend mit der Wahrscheinlichkeit  $\tau_P$  als positiv geladenes vektorielles  $\pi$ -Meson. Demnach ergibt sich für den Bruchteil der Primärenergie im Schwerpunktsystem, der insgesamt abgestrahlt wird:

$$\left. \begin{aligned} W_1'P &= (1 - \tau_P)W_c' + \tau_P W_1'\pi \frac{m}{M} \\ \text{im Falle des Protons, und} \\ W_1'N &= \tau_N W_c' + \tau_N W_1'\pi \frac{m}{M} \\ \text{für das Neutron.} \end{aligned} \right\} \quad (65)$$

Dabei ist angenommen, daß das abgespaltene  $\pi$ -Meson sich bei Stößen hoher Energie (d.h. kleinem Stoßparameter) elektromagnetisch wie ein freies Teilchen verhält.

Beim Übergang eines Vektormesons von der Geschwindigkeit  $cv \rightarrow cv_e = 0$  bekommt man nun für den Bruchteil der abgestrahlten Energie

$$W_1'\pi \approx \frac{11\alpha_s}{4860\pi} \left( \frac{p_0'}{m} \right)^4$$

(vgl. Absatz a), wenn  $\frac{p'_0}{m} = \frac{1}{\sqrt{1-v^2}} \gg 1$  und  $p'_0 \lesssim 2$  BeV. Für das Proton wird also in dem angegebenen Energiebereich mit den Gl. (64) und (65)

$$W_1'P = (1 - \tau_P) \frac{\alpha_s}{\pi} \left\{ \frac{P'_0}{\sqrt{P_0'^2 - M^2}} \lg \frac{P'_0 + \sqrt{P_0'^2 - M^2}}{P'_0 - \sqrt{P_0'^2 - M^2}} - 2 \right\} + \left\{ \tau_P \frac{11\alpha_s}{4860\pi} \left( \frac{P'_0}{M} \right)^4 \frac{m}{M} \right\} \quad (66)$$

wobei

$$\frac{p'_0}{m} = \frac{1}{\sqrt{1-v^2}} = \frac{P'_0}{M}$$

gesetzt ist. Beim Neutron ist nur für  $(1 - \tau_P)$  und  $\tau_P$  die Wahrscheinlichkeit  $\tau_N$  einzusetzen gemäß Gl. (65). Unter der Annahme, daß das

Kernnukleon mit gleicher Wahrscheinlichkeit Proton oder Neutron ist, wird dann

$$W_{\text{ges}}'' = \frac{1}{2} (W_1'P + W_1'N) + W_1'P.$$

Diese Formeln (66) gelten allerdings nur für den Bereich  $8 \lesssim P'_0 \lesssim 20$  BeV. Für höhere Energien (d. h. etwa  $P'_0 = p'_0 M/m > 25$  BeV)

kann man die Bremsstrahlung

des Vektormesons nach der bisherigen Quantenelektrodynamik nicht mehr berechnen; aber aus dem schnellen Anwachsen der Photonausbeute bei niederen Energien ist zu schließen, daß sie im Bereich  $P'_0 > 200$  BeV (das ist etwa  $P'_0 \sim 10^4$  BeV) mindestens 50% der Mesonenenergie beträgt, also  $W_1'\pi \approx 0,5$  ist. Für  $P'_0 = 10^8$  BeV (d. h.  $P'_0 = 7 \cdot 10^3$  BeV) und  $\tau_P = 0,31$  wird dann  $W_1'P \approx 0,05$  und mit  $\tau_N = 0,25$   $W_1'N \approx 0,03$ , also insgesamt

$$W_{\text{ges}}''(P'_0 = 10^8 \text{ BeV}) \approx 0,09.$$

Stößt also ein primäres Proton mit  $10^8$  BeV im Laborsystem auf ein Kernnukleon und ist der Stoß nahezu unelastisch, so werden in diesem Fall mindestens 9% seiner Energie im Schwerpunktsystem in das elektromagnetische Feld überführt, also etwa  $6,3 \cdot 10^2$  BeV. Nimmt man  $W_1'\pi = 1$  an, so bekommt man etwa 4% mehr, also  $W_{\text{ges}}'' \approx 0,13$  statt 0,09.

Im Falle skalarer Mesonen ergibt sich dagegen  $W_{\text{ges}}'' = 0,06$ . In Fig. 7 ist der Bruchteil  $\chi^P = E^P/\epsilon'$  der im Schwerpunktsystem insgesamt ins Mesonentfeld überführten Energie  $\epsilon' \approx 2(P'_0 - M)$  (für  $\gamma \approx 1$ ) dargestellt, der durch Bremsstrahlung eines Protons in das Photonspektrum

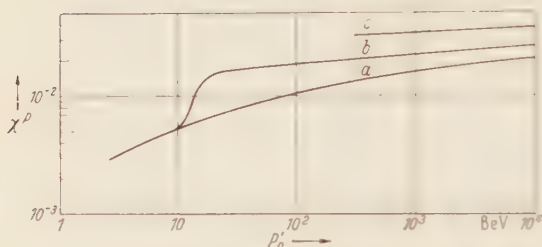


Fig. 7. Bruchteil der Energie  $\epsilon'_{\text{max}} = 2(P'_0 - M)$ , der durch Bremsstrahlung eines Protons in das Photonspektrum überführt wird. a für  $\pi^\pm$ -Mesonen mit Spin 0, b und c für  $\pi^\pm$ -Mesonen mit Spin 1.

übertragen wird. Kurve *a* entspricht dem Fall, daß die Kernmesonen den Spin 0 haben und die Kurven *b* und *c* gehören zum Spin 1. *b* entspricht im Bereich  $P_0' = 8$  bis 15 BeV der Formel (66) und für höhere Energien ist  $W_1^{\pi} = 0,5$  gesetzt, während in *c*  $W_1^{\pi} = 1$  angenommen ist, um eine obere Grenze zu bekommen. Die richtige Kurve wird wohl bei hohen Energien zwischen *b* und *c* verlaufen.

### c) Vergleich der verschiedenen Beiträge zum Photonspektrum.

Zusammenfassend kann man nun über die verschiedenen Prozesse zur Erzeugung energiereicher Photonen beim Zusammenstoß von Nukleonen sagen:

1. Hat das stoßende Nukleon eine Energie  $P_0$  kleiner als etwa 5 BeV im Laborsystem, so werden nur etwa 1 bis 2% der Gesamtenergie im Photonenspektrum durch Abstrahlung geladener  $\pi$ -Mesonen und Bremsstrahlung der Nukleonen übertragen. Dies ist im wesentlichen unabhängig davon, welchen Spin man den  $\pi$ -Teilchen zuschreibt. Der Unterschied zwischen Spin 0 und 1 tritt erst bei höheren Energien in Erscheinung.

2. Beträgt die Energie des stoßenden Nukleons etwa 8 bis 10 BeV, so sind mindestens 75% der Gesamtenergie im Photonenspektrum<sup>1</sup> auf die Zerfallsphotonen neutraler  $\pi$ -Mesonen zurückzuführen, wenn man für die geladenen  $\pi$ -Mesonen den Spin 1 annimmt. Die restlichen 25% entstehen durch Abstrahlung der beim Stoß erzeugten geladenen  $\pi$ -Mesonen, bis auf höchstens 1% Bremsstrahlung der stoßenden Nukleonen. Bei der Abstrahlung entstehen bevorzugt hochenergetische Photonen (s. Fig. 5), deren Zahl in diesem Teil des Spektrums sogar die Anzahl der Zerfallsphotonen übersteigen kann. Haben die  $\pi$ -Mesonen den Spin 0, so sind fast alle Photonen Zerfallsprodukte von  $\pi^0$ -Teilchen. Die übrigen Effekte tragen nur etwa 1 bis 2% bei.

3. Für höhere Energien ( $P_0 > 100$  BeV) sind die relativen Ausbeuten der drei Photonenerzeugungsprozesse in Bruchteilen der im Schwerpunktsystem insgesamt umgesetzten Energie  $\epsilon'$  in Tabelle 1 angegeben. Hier kommt es wesentlich darauf an, welchen Spin man den geladenen  $\pi$ -Mesonen zuschreibt.

Bei Stößen, die zu großen Luftschauern Anlaß geben, also bei Protonenenergien von  $10^6$  bis  $10^8$  BeV werden im Falle des Spin 0 etwa 37% der umsetzbaren Energie  $\epsilon'$  in das elektromagnetische Feld überführt, und zwar davon etwa

90% durch Zerfall neutraler  $\pi$ -Mesonen,

3% durch Abstrahlung der entstehenden geladenen  $\pi$ -Mesonen und

7% durch Bremsstrahlung der Nukleonen.

(Diese Werte beziehen sich auf die Gesamtenergie im Photonenspektrum.)

<sup>1</sup> Hier ist stets  $\zeta = \frac{1}{3}$  angenommen.

Tabelle 1. Relative Ausbeute der drei Photonerzeugungsprozesse in Bruchteilen von  $\epsilon'$ .

$P_0$ BeV	$P_0$ BeV	$\gamma_{\text{max}}$ BeV	$\chi_1^0$	$\chi_1^{\pm}$	$\chi_1^{\text{ges}}$	$\chi_1^{\text{ges}}$	$\chi_1^0$	$\chi_1^{\pm}$	$\chi_1^{\text{ges}}$	$\gamma^0$	$\gamma^{\pm}$
1 · 10 <sup>-1</sup>	2 · 10 <sup>-1</sup>	1 · 10 <sup>-1</sup>	0,53	1,73	1,25	0,29	1,45	3,73	1,08	0,84	3,5
3 · 10 <sup>-1</sup>	5 · 10 <sup>-1</sup>	1 · 10 <sup>-1</sup>	1,72	1,81	1,20	2,20	4,20	3,92	7,14	1,30	3,5
1 · 10 <sup>-1</sup>	2 · 10 <sup>-1</sup>	1 · 10 <sup>-1</sup>	1,81	2,13	1,28	2,21	4,47	4,67	7,78	1,53	3,5
3 · 10 <sup>-1</sup>	5 · 10 <sup>-1</sup>	1 · 10 <sup>-1</sup>	2,13	2,23	1,32	2,25	5,44	5,32	8,00	2,10	3,5
1 · 10 <sup>-1</sup>	2 · 10 <sup>-1</sup>	1 · 10 <sup>-1</sup>	2,23	2,37	1,41	2,34	1,45	8,38	2,85	2,32	3,5
3 · 10 <sup>-1</sup>	5 · 10 <sup>-1</sup>	1 · 10 <sup>-1</sup>	2,37	2,53	1,45	2,38	1,45	3,07	3,07	1,08	3,5
1 · 10 <sup>-1</sup>	2 · 10 <sup>-1</sup>	1 · 10 <sup>-1</sup>	2,53	2,66	1,45	2,38	1,45	3,07	3,07	1,15	3,5

In Spalte b ist angenommen, daß die entstehenden geladenen  $\pi$ -Mesonen etwa 50% ihrer Energie im Schwerpunktsystem abstrahlen, in c wird als obere Grenze 100% angenommen.

† Zusammenstellung der Nomenklatur auf S. 596.

Haben die  $\pi^-$ -Mesonen aber den Spin 1, so gehen bei diesen Energien etwa 56% von  $\epsilon'$  in das Lichtquantenfeld, und davon sind etwa

60% von Zerfallsphotonen,  
30% von der Abstrahlung der  $\pi^-$ -Mesonen und  
10% von der Bremsstrahlung.

Die gesamte Photonenausbeute bei diesen Energien ist also etwa um einen Faktor 1,5 größer als mit Spin 0-Mesonen.

Wie verteilt sich nun die Gesamtenergie im Photonenpektrum in den obersten Schichten der Atmosphäre auf die verschiedenen Erzeugungsprozesse, wenn man für die geladenen Mesonen Spin 1 annimmt. Der Mittelwert von  $\chi_1^A(P_0) \equiv \bar{E}_1^A \epsilon'$  über das Primärspektrum ist

$$\langle \chi_1^A(P_a) \rangle = \frac{\int_{P_a}^{\infty} \frac{dN^P}{dP_0} \chi_1^A(P_0) dP_0}{\int_{P_a}^{\infty} \frac{dN^P}{dP_0} dP_0}$$

Stellt man  $dN^P/dP_0$  in den verschiedenen Energiebereichen durch ein passendes Potenzgesetz dar (s. S. 590), so bekommt man mit  $\chi_1^A(P_0)$  aus Gl. (60) und Fig. 5

$$\langle \chi_1^A(P_a = 3 \text{ BeV}) \rangle \approx 0,04.$$

Für die Bremsstrahlung der Nukleonen erhält man so etwa  $\langle \bar{\chi}_a^{\text{ges}} \rangle \approx 0,01$ , während  $\langle \chi_a^{\pi^0} \rangle = 0,33$  ist. Damit ergibt sich nun, daß rund 87% der Gesamt-



Energie im Photonenpektrum in großen Höhen von Zerfallsphotonen stammen, 40% durch Abstrahlung der entstehenden geladenen Vektormesonen, und etwa 3% als Bremsstrahlung der Nukleonen erzeugt werden. Da die Abstrahlungsphotonen bevorzugt hochenergetisch sind und auch das Bremsspektrum etwas langsamer abfällt als das der Zerfallsphotonen (etwa  $k^{-1}$  im Vergleich zu  $k^{-1,6}$ ), haben diese Beiträge keinen Einfluß auf das von CARLSON [4] und Mitarbeitern gemessene Photonenpektrum und damit auf die Bestimmung von  $z$  (s. Teil I).

Schreibt man den geladenen  $\pi$ -Mesonen den Spin 0 zu, so sind von vornherein nur die Zerfallsphotonen wesentlich.

### *Der Spin des geladenen $\pi$ -Mesons.*

Will man nun aus der Photonenausbeute beim Zusammenstoß von Nukleonen eine Aussage über den Spin des geladenen  $\pi$ -Mesons erhalten, so ist das nach den obigen Angaben nur möglich bei Prozessen sehr hoher Energie, denn bei kleineren Energien dominieren stets die Zerfallsphotonen. Ein Vergleich der Gesamtenergien im Photonen- und  $\pi$ -Mesonenpektrum bei solchen Ereignissen könnte zu einer Entscheidung führen. Ergibt sich z. B. eine Ausbeute, die der der Zerfallsphotonen entspricht, wenn man  $\xi = \frac{1}{2}$  annimmt (also symmetrische Theorie), so spricht dies für den Spin 0. Ist andererseits die gesamte Photonenenergie größer, so deutet dies auf den Spin 1. Aber in diesem Falle ist die Entscheidung nicht ganz eindeutig, denn  $\xi$  könnte etwas größer sein als  $\frac{1}{2}$ , wenn auch die Messungen von CARLSON und Mitarbeitern [4] bei meist niedrigen Energien ungefähr zu  $\xi = \frac{1}{2}$  führen.

Eine andere Möglichkeit gibt die Bestimmung des Photonenpektrums bei Stößen im Energiebereich  $P_0 = 5$  bis 10 BeV. Hier kann man das Spektrum der von den Mesonen abgestrahlten Photonen noch ausrechnen (s. Fig. 5) und mußte im Falle des Spin 1 eine größere Ausbeute an hochenergetischen Photonen bekommen, als nach dem Zerfallsspektrum zu erwarten ist.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor WERNER HEISENBERG, möchte ich für wertvolle Anregungen und Diskussionen herzlich danken.

### **Literatur.**

- [1] HEISENBERG, W.: Z. Physik **113**, 61 (1939); **126**, 569 (1949). — [2] FERMI, E.: Progr. theor. Phys. **5**, 570 (1950). — Angular Distribution of the Pions produced in high energy Nuclear-Collisions. Noch nicht veröffentlicht. — LEWIS, H. W., J. R. OPPENHEIMER and S. A. WOUTHUYSEN: Phys. Rev. **73**, 127 (1948). [3] SCHEIN, M.: Noch nicht veröffentlicht. — [4] CARLSON, A. G., J. E. HOOPER and D. T. KING: Phil. Mag. **41**, 704 (1950). — BRADT, H. L., M. F. KAPLON u. B. PETERS: Helv. phys. Acta **23**, 24 (1950). — [4a] CAMERINI, U., P. H. FOWLER, W. O. LOCK and H. MUIRHEAD: Phil. Mag. **41**, 443 (1950). — [5] YANG, C. N.: Phys.

Rev. **77**, 242 (1950). — WIEGNER, E.: Unveröffentlicht. — STEINBERGER, J.: Phys. Rev. **76**, 1180 (1949). — [6] KELLY, E., C. LEITH, E. SEGRÉ and C. WIEGAND: Phys. Rev. **79**, 96 (1950) (dort auch weitere Literatur). — [7] BJORKLUND, R., W. E. CRANDALL, B. J. MOYER and H. F. YORK: Phys. Rev. **77**, 213 (1950). — [8] SCHIFF, L. I.: Phys. Rev. **76**, 89 (1949). — KNIPP, I. K., u. G. E. UHLENBECK: Physica, Haag **3**, 425 (1936). — BOOTH, F., and A. H. WILSON: Proc. roy. Soc., Lond. A **175**, 483 (1940). — [9] GREGORY, B. P., B. ROSSI and I. H. TINLOT: Phys. Rev. **77**, 299 (1950). — SCHEIN, M.: Noch nicht veröffentlichte WILSON-Kameraufnahmen. [10] PANOFSKY, W. K. H., L. AAMODT, J. HADLEY and R. PHILLIPS: Phys. Rev. **78**, 825 (1950); **80**, 94 (1950). — [11] BRADNER, H.: Rev. of Work on artificially produced Mesons. Berkeley Oktober 1949. — [12] VALLARTA, M. S.: Phys. Rev. **74**, 1837 (1948). — [13] ALLEN, I. A. VAN, and S. F. SINGER: Phys. Rev. **79**, 819 (1950). — WINCKLER, J. R., T. STIX, K. DWIGHT and R. SABIN: Phys. Rev. **79**, 656 (1950). — EULER H. u., W. HEISENBERG: *Ergebn. exakt. Naturw.* **17**, 1 (1938). — [14] SANDS, M.: Phys. Rev. **77**, 180 (1950). — [15] ROSSI, B.: *Rev. mod. Phys.* **21**, 104 (1949). — [16] BOOTH, F., and A. H. WILSON: Proc. roy. Soc., Lond. A **175**, 483 (1940). — W. HEITLER: *Proc. roy. Irish Acad. A* **49**, 1 (1943). — [17] BLOCH, F., and A. NORDSIECK: Phys. Rev. **52**, 54 (1937). — HAYAKAWA, S., and S. TOMONAGA: *J. Sci. Res. Inst.* **43**, 67 (1948). — Progr. theor. Phys. **3**, 162 (1948). — [18] FRÖHLICH, H., W. HEITLER and N. KEMMER: Proc. roy. Soc., Lond. A **166**, 154 (1938).

*Göttingen, Max-Planck-Institut für Physik.*

## Mit elektrischen Wechselspannungen erzeugte Staubfiguren.

Von

LUDWIG BERGMANN, Wetzlar\*.

Mit 13 Figuren im Text.

(Eingegangen am 15. März 1951.)

Streicht man mit einem trockenen Finger über den Metallfuß einer an ein Wechselstromnetz angeschlossenen Tischlampe, so empfindet man in der Fingerspitze ein schwaches Vibrieren, das besonders stark wird, wenn das überstrichene Metall in leitender Verbindung mit der nicht geerdeten Phase des Wechselstromnetzes steht. Die Erscheinung tritt sowohl bei blanker als auch bei lackierter oder eloxierter Metalloberfläche auf<sup>1</sup>. Die Vibrationen an der Fingerspitze entstehen dabei durch die mit der doppelten Wechselstromfrequenz periodisch erfolgende elektrostatische Anziehung. Bei einer lackierten oder eloxierten Metalloberfläche ergeben sich infolge der sehr dünnen Isolationsschicht recht beträchtliche Anziehungskräfte, bei einer blanken Metalloberfläche lassen sich diese Kräfte durch den bekannten JOHNSON-RAHBECK-Effekt deuten, wobei der trockene Finger den elektrischen Halbleiter darstellt. Im folgenden wird gezeigt, wie man diese elektrostatischen Kräfte dazu benutzen kann, um die Wechselstromfrequenz auf einer Platte mittels Staubfiguren deutlich sichtbar aufzuzeichnen.

Streut man auf eine Metallplatte, die man über einen hohen Widerstand einige  $M\Omega$  mit dem nicht geerdeten Pol eines Wechselstromnetzes verbindet, etwas Lycopodiumpulver (oder Lindenblütenstaub) und fährt man unter leichtem Druck mit dem Finger über die bestäubte Platte,

\* Vorgetragen auf der Tagung der Physikalischen Gesellschaft Württemberg-Baden-Pfalz in Tübingen am 3. und 4. März 1951.

<sup>1</sup> Zum erstenmal wurde diese Erscheinung von ELISHA GRAY 1873 als sog. „Finger-Effekt“ entdeckt (s. W. H. PREECE, The Telegraphic J., 1. September 1877). Später hat K. S. VAN DYKE [Phys. Rev. (2) **21**, 368 (1923)] dieselbe Erscheinung zur Erzeugung von Tönen benutzt, deren Höhe der Oktave der verwandten Wechselstromfrequenz entspricht. 1930 wurde derselbe Effekt von R. HEILBRUN und A. MAKOWER erneut beschrieben und „Strobaesthesia“ genannt [Phys. Z. **31**, 623 (1930) u. **32**, 118 (1931)], während er bereits 1922 von M. SPETER für elektrotherapeutische Zwecke vorgeschlagen worden war (DRP. 387817). HEILBRUN und MAKOWER haben in ihrer Arbeit auch schon Staubfiguren mit Wechselspannungen hergestellt, ohne diese jedoch richtig zu deuten. Ich selbst wurde erst nach Abschluß meiner Versuche auf diese Arbeit von Herrn Dr. E. TUROWSKI, Berlin, aufmerksam gemacht.

so erhält man die in Fig. 1 wiedergegebenen Staubfiguren. Der Staub bleibt in ganz regelmäßigen Abständen auf der Platte liegen, während er dazwischen vom Finger weggewischt wird. Die einzelnen Bahnen in der Fig. 1 unterscheiden sich nur dadurch voneinander, daß der Finger mit verschiedener Geschwindigkeit über die Platte hinweggeführt wurde.

Im ersten Augenblick ist man geneigt anzunehmen, daß der Staub infolge der periodisch sich ändernden elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen der Platte und dem Finger von diesen verschieden stark weggewischt wird. Dann müßten bei einer Wechselstromfrequenz von



Fig. 1. Auf lackierter, mit Lycopodiumpulver bestäubter Metallplatte mittels Wechselspannung von 50 Hz erzeugte Staubfiguren.



Fig. 2. Staubfiguren von Fig. 1 nach Wegblasen des übrigen Staubes

50 Hz 100 Anhäufungsstellen des Staubes während einer Sekunde entstehen. In Wirklichkeit entstehen aber nur 50 solcher Stellen und die Erscheinung kommt folgendermaßen zustande: Beim Hinwegfahren des Fingers über die bestäubte Platte wird der Staub durch Reibung elektrisch, z. B. positiv aufgeladen. Erhält die Platte für einen Augenblick negative Spannung, so wird der Staub angezogen und von der Platte festgehalten, während er in der darauffolgenden Phase, in der die Platte positive Spannung erhält, abgestoßen und von dem Finger mitgenommen wird. Während der Phase der Anziehung zwischen Staub- und Metallplatte werden die Staubpartikelchen durch den Finger so stark zusammengedrückt, daß sie fest auf der Platte haften und man nach dem Versuch durch Blasen allen anderen Staub entfernen kann, wie es die Fig. 2 zeigt.

Die Richtigkeit dieser Erklärung läßt sich in verschiedener Weise bestätigen. Benutzt man an Stelle einer Wechselspannung eine Gleichspannung, die man periodisch unterbricht, so gelingt der Versuch nur bei einer ganz bestimmten Polung, bei der nämlich der Finger das dem geriebenen Staub entgegengesetzte Ladungsvorzeichen hat. Dann wird in den Augenblicken, in denen die Gleichspannung angelegt ist, der Staub vom Finger angezogen und mitgenommen, während er zu den



Zeiten, in denen die Gleichspannung unterbrochen ist, vom Finger auf der Platte festgedrückt wird.

Legt man zwei gleiche Platten in einem Abstand von etwa 1 mm nebeneinander und verbindet die Platten über 2 Hochohmwiderstände mit den Polen eines Transformators, dessen Mittelabgriff man anfaßt, und fährt man mit dem Finger über die Trennlinie zwischen den beiden bestäubten Platten, so erhält man die in Fig. 3 wiedergegebene Bestäubungsfigur. Man erkennt deutlich, daß die auf beiden Platten liegenden Staubpartien gegeneinander versetzt sind, woraus klar



Fig. 3. Auf lackierten, mit Lycopodiumpulver bestäubten Metallplatten mittels zweier, um  $180^\circ$  in der Phase gegeneinander verschobenen Wechselspannungen erzeugte Staubfiguren.

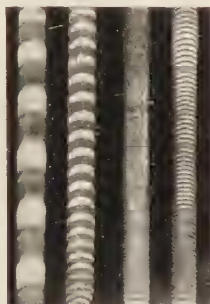


Fig. 4. Auf eloxierter, mit einem Gemisch von Mennige und Schwefelblüte bestäubter Metallplatte mittels Wechselspannung von 50 Hz erzeugte Staubfiguren.

ersichtlich ist, daß der Staub jeweils nur während einer Phase der Wechselspannung auf der Platte liegen bleibt.

Bekanntlich werden Stäube verschiedener Art durch Reiben auch verschiedenartig aufgeladen; so wird z.B. Mennigepulver positiv, Schwefelblüte negativ elektrisch. Bestäubt man daher die Metallplatte mit einem Gemisch aus Mennige und Schwefelblüte, so erhält man beim Darüberhinführen mit dem Finger die in Fig. 4 wiedergegebenen Staubfiguren, bei denen jetzt die aufeinanderfolgenden Wechselstromphasen in abwechselnder Folge durch das rote Mennigepulver und die gelbe Schwefelblüte erkennbar sind. Die Farbkontraste kommen noch besser heraus, wenn man dem Mennige-Schwefelblütegemisch etwas Lycopodiumpulver zusetzt.

Bestäubt man die eine Hälfte einer eloxierten Metallplatte mit Mennige, die andere Hälfte mit Lycopodiumpulver und fährt man mit dem Finger oder besser noch mit dem weiter unten beschriebenen Taster über die Trennungslinie zwischen den beiden verschiedenen bestäubten Teilen, so sind die entstehenden gelben bzw. roten Staubfiguren jeweils um  $180^\circ$  gegeneinander versetzt (Fig. 5). Dies ist ebenfalls ein Beweis dafür, daß das Lycopodiumpulver von der einen, das

Mennigepulver von der anderen Phase der an der Metallplatte liegenden Wechselspannung angezogen und festgehalten wird.

Bevor wir einige Anwendungen dieser Erscheinung besprechen, sei noch etwas über ihre Empfindlichkeit gesagt. Zur Erzeugung der Staubfiguren genügen bereits Wechselspannungen von 4 bis 6 V, selbstverständlich werden die Staubfiguren um so schärfer und klarer ausgebildet, je höher die benutzte Spannung bzw. je dünner die Isolationsschicht zwischen Metallplatte und Finger ist. Da bei einer lackierten oder

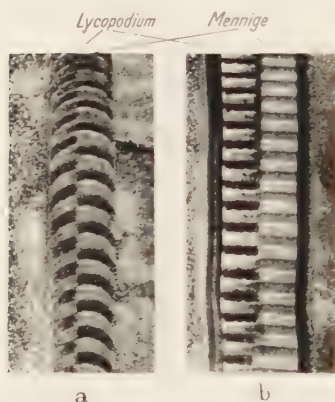


Fig. 5a u. b. Auf einer zur Hälfte mit Lykopo-  
dium, zur Hälfte mit Mennig-  
stäubten, eloxierten Metallplatte mittels  
Wechselspannung von 50 Hz erzeugte  
Staubfiguren. a Finger als Abtaster;  
b künstlicher Abtaster nach Fig. 8.

eloxierten Metallplatte kein Strom zum Finger fließt, findet auch keinerlei Energieverbrauch statt. So ist es zu erklären, daß man die Staubfiguren bereits erhält, wenn die Platte überhaupt nicht in leitender Verbindung mit dem Wechselstromnetz steht. Es entstehen schon deutlich sichtbare Staubfiguren, wenn man über eine auf dem Tisch liegende bestäubte Metallplatte mit dem Finger hinwegfährt, ohne daß man dabei selbst mit der Erde oder dem Wechselstromnetz in leitender Verbindung steht. Es ist dazu lediglich erforderlich, daß in dem Raum ein elektrisches Streufeld vom Wechselstromnetz existiert, so daß sich zwischen der Platte und dem darüber hinstreichenden Finger eine induzierte Wechselspannung ausbildet. Dazu genügt

z. B., daß im Raum oder auf dem Tisch ein isolierter Draht verläuft, der mit dem Wechselstromnetz verbunden ist. Man erhält die Figuren auch, wenn die Platte von einer Person gehalten wird, während eine zweite Person mit dem Finger darüber hinwegstreicht. Dagegen entstehen die Figuren nicht, wenn ein und dieselbe Person die Platte hält und sie mit dem Finger der anderen Hand überstreicht, da in diesem Fall Platte und Finger das gleiche Potential haben.

Die Staubfiguren lassen sich auch auf einer dünnen Gummi- oder Kunststoffschicht und sogar auf Papier erzeugen, wenn man diese Stoffe auf eine mit dem nicht geerdeten Pol der Wechselstromleitung verbundene Metallplatte legt. Sehr deutlich bilden sich die Figuren mit Schwefelblüte auf rauhem schwarzem Papier oder mit Lykopo-  
dium oder Mennigepulver auf einer mattierten, am besten schwarzen oder blauen Glasscheibe aus. Auch auf einer blanken Metallplatte entstehen in derselben Weise die Staubfiguren, sie treten besonders deutlich hervor, wenn die Metalloberfläche leicht angeraut ist, da in diesem Fall beim

Darüberhinwegstreichen das Pulver stärker elektrisch aufgeladen wird. Gegenüber einer lackierten Metalloberfläche fließt bei einer ungeschützten Metalloberfläche zwischen der Platte und dem Finger ein schwacher Strom; infolge des zwischen Platte und Finger vorhandenen Staubes ist er jedoch merklich kleiner als bei einer unbestäubten Metallplatte.

In der Fig. 6 ist eine Staubfigur wiedergegeben, die in der Weise erhalten wurde, daß auf einer mit 100 Umdrehungen min rotierenden



Fig. 6. Auf rotierender, mit Lack überzogene, bestäubter Metallplatte längs einer Spirale mittels Wechselspannung von 50 Hz erzeugte Staubfiguren.



Fig. 7. Auf rotierender, mit Lycopodium bestäubter Metallplatte längs mehreren Kreisen mittels Wechselspannung von 50 Hz erzeugte Staubfiguren.

lackierten Platte mit dem Finger eine Spirale von außen nach innen beschrieben wurde. In der Fig. 7 wurden auf der gleichen rotierenden Scheibe 4 Kreise nacheinander mit dem Finger beschrieben. Man erkennt die große Regelmäßigkeit der periodischen Staubfiguren, die nur an der Stelle, wo der Finger von der Platte abgehoben wurde, eine kleine Störung aufweisen. Es ist dabei nicht erforderlich, daß der Finger nur eine Umdrehung lang auf der Platte aufliegt. Die Figuren erscheinen mit der gleichen Regelmäßigkeit und Deutlichkeit, auch wenn sich die Platte mehrmals unter dem Finger hindurchgedreht hat. Die Figuren entstehen in jedem Augenblick neu, wobei bereits entstandene vom Finger weggewischt werden können. In der Fig. 7 zählt man in jedem der Kreise 30 helle und dunkle Stellen; da die Platte 100 Umdrehungen je min machte, zu einer Umdrehung also 0,6 sec brauchte, ergibt dies eine Wechselstromfrequenz von  $30:0,6 = 50$  Hz.

Man hat damit ein recht einfaches Verfahren zur Messung einer Wechselstromfrequenz. Seine Genauigkeit läßt sich noch dadurch erhöhen, daß man den Finger durch einen geeignet gebauten Taster ersetzt.

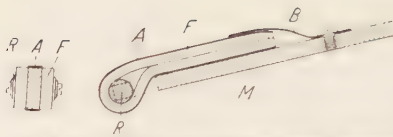


Fig. 8. Zum Erzeugen des Lykoptastertaster mit einem Metallstreifen M.

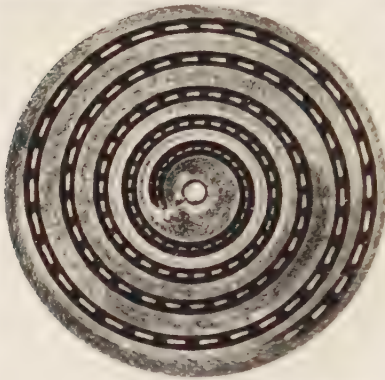


Fig. 9. Auf rotierender, mit Lykoptastertaster Metallplatte mit dem Taster M. einer Wechselspannung von 50 Hz.

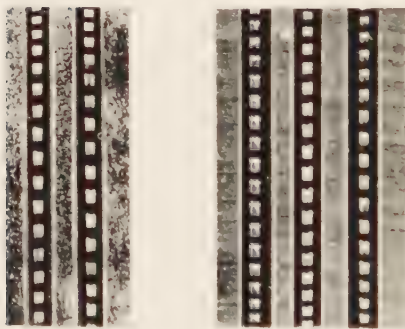


Fig. 10. Staubfiguren, die durch ein Lykoptastertaster mit einem Metallstreifen M. einer Wechselspannung von 50 Hz.

Fig. 11. Staubfiguren, die durch ein Lykoptastertaster mit einem Metallstreifen M. einer Wechselspannung von 50 Hz.

Nach verschiedenen Versuchen erwies sich die in Fig. 8 skizzierte Anordnung als besonders zweckmäßig. Am vorderen Ende eines etwa 12 mm breiten Metallstückes M ist mittels zweier seitlicher Stege ein etwa 5 mm starker Metallzylinder R angebracht. Um diesen ist in der gezeichneten Form ein 10 mm breiter 3 bis 4 mm dicker Streifen F aus weichem Filz und in der Mitte darüber ein 3 bis 4 mm breiter Streifen A aus Stanniol oder Aluminiumfolie herumgelegt. Filz- und Metallstreifen werden durch die Metallfeder B festgeklemmt. Fährt man mit einem solchen Taster über eine mit Lykoptastertaster eingestäubte Metallplatte, so erhält man sehr scharf begrenzte Staubfiguren, wie es Fig. 9 und die folgenden Bilder zeigen.

Verbindet man zwei gleiche Taster mit den Polen eines Transformators und führt sie nebeneinander über eine mit dem Mittelabgriff des Transformators verbundene Platte, so erhält man die in Fig. 10 wiedergegebenen, gegeneinander versetzten Staubfiguren, die sehr schön die beiden Phasen der Wechselspannung erkennen lassen. In derselben Weise läßt sich, wie Fig. 11 zeigt, die 120 betragende Phasendifferenz eines Drehstromnetzes mit 3 Tastern sichtbar machen, wenn man die nebeneinander an einem Isoliergriff befestigten Taster über Hochohm-

widerstände mit den drei Phasen des Drehstromnetzes und die bestäubte Platte mit dem Null-Leiter bzw. Erde verbindet.



Die in Fig. 4–7 und 9–11 wiedergegebenen Versuche wurden mit Wechselstrom von 50 Hz durchgeführt. Daß das Verfahren aber auch noch bei höheren Frequenzen recht gut brauchbar ist, zeigt die Fig. 12. Hier sind auf 5 Kreisen Staubfiguren mit den Frequenzen 1000, 500, 300, 100 und 50 Hz beschrieben. Die Wechselspannung in der Größenordnung von 100 V wurde von einem Schwebungstransformator geliefert. Bei 1000 Hz beträgt der Abstand zweier aufeinanderfolgender Staubbilder nur 1 mm. Da bei der starken Verkleinerung in der Fig. 12 — der Durchmesser der rotierenden Metallplatte betrug 20 cm — die Staubbilder auf dem äußersten Kreis bei 1000 Hz nicht mehr erkennbar sind, ist in Fig. 13 nochmal ein Ausschnitt aus der Scheibe in großem Maßstab wiedergegeben, bei der jetzt auch die mit 1000 Hz beschriebenen Figuren gut zu erkennen sind.

Bei diesen letzten Versuchen erwies es sich als vorteilhaft, die lackierte Metallscheibe nicht einfach zu bestäuben, sondern den aufgebrachten Staub mit dem Finger gleichmäßig auf der Plattenoberfläche zu verreiben<sup>1</sup>. Dann entstehen besonders bei den hohen Frequenzen wesentlich schärfere Staubfiguren, und man vermeidet ferner, daß bei großen Umdrehungsgeschwindigkeiten der Staub von der Platte weggeschleudert wird. Eine einmal eingestäubte Platte kann man zu vielen Versuchen benutzen, indem man immer wieder den Staub mit dem Finger gleichmäßig auf der Platte verreibt. Nach diesem Verfahren ist auch die Fig. 11 gewonnen.

<sup>1</sup> Damit hierbei nicht bereits durch induzierte Spannungen Staubfiguren entstehen, muß man mit der anderen Hand die Zuleitung zur Metallplatte berühren.



Fig. 12. Auf einer rotierenden mit Lykopodium eingeriebenen Metallplatte mit Wechselspannungen von 1000, 500, 300, 100 und 50 Hz erzeugte Staubbildern.

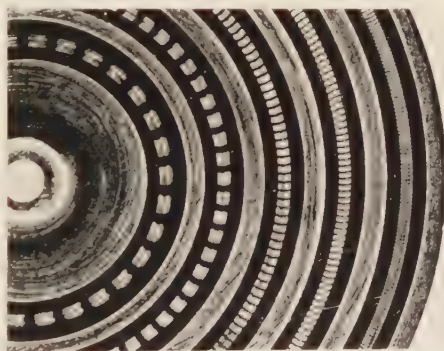


Fig. 13. Vergrößerter Ausschnitt aus Fig. 12.

Beim näheren Betrachten der Fig. 9—13 fällt auf, daß die Staubpartien der Figuren zum Teil wesentlich breiter als die staubfreien Stellen sind. Der Grund hierfür dürfte darin zu suchen sein, daß der Staub mit einer gewissen Kraft an der Platte haftet und somit zu seiner Ablösung eine elektrische Mindestspannung zwischen Taster und Platte erforderlich ist. Infolgedessen beginnt die Wegnahme des Staubes durch den Taster nicht sofort beim Durchgang der Spannung durch Null sondern etwas später und sie hört auch etwas vor dem darauffolgenden Durchgang durch Null wieder auf.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß die Schärfe der auf lackierten Metallplatten erzeugten Staubfiguren von der Oberflächenbeschaffenheit der Platte und der Güte der Lackierung abhängt. Während z.B. die mit Lycopodium erzeugten Figuren am schönsten auf einer glatten Lackfläche herauskommen, bilden sich die mit einem Gemisch aus Mennige und Schwefelblüte erzeugten Figuren am besten auf einer fein mattierten Fläche aus. Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich die beschriebenen elektrischen Staubfiguren zur Überprüfung von lackierten bzw. eloxierten Metallflächen eignen.

Wetzlar, Leitzstr. 28.

# Die Linienform der Resonanzstreuung von $\alpha$ -Teilchen.

Von

H. MARSCHALL und D. WISKOTT.

Mit 5 Figuren im Text.

(Eingegangen am 17. März 1951.)

Die Arbeit ergänzt eine kürzlich gegebene Theorie der anomalen Streuung von  $\alpha$ -Teilchen, in welcher die Streuanomalie  $\Re(\theta)$  als Funktion des Streuwinkels  $\theta$  bei fest vorgegebener Resonanzenergie berechnet wurde. Die zur vollständigen Beschreibung der Anomalie gehörige Abhängigkeit  $\Re(E)$  von der  $\alpha$ -Energie soll hier unter Verwendung eines einfachen graphischen Verfahrens nachgetragen werden. Bei Variation des Streuwinkels  $\theta$  ergeben sich starke Veränderungen der Linienform ein und derselben Resonanzlinie. Die graphische Methode gestattet in einfachster Weise einen Überblick über die bei verschiedenen Streuwinkeln zu erwartenden Kurvenformen.

## 1. Die Resonanzkurve als Funktion der Energie bei festem Streuwinkel.

Die Streuanomalie  $\Re$  für die Streuung von  $\alpha$ -Teilchen an spinlosen Kernen ist durch<sup>1</sup>

$$\Re = 1 - i \frac{\sin^2 \frac{\theta}{2}}{z} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \left( 1 - \frac{1}{z^2} \right)^{l+1} [1 - (-1)^{l+1} \cos \theta] P_l(\cos \theta) \quad (1)$$

gegeben. Dabei bedeuten

$$\left. \begin{aligned} z &= \frac{2Ze^2}{\hbar v}; & \varepsilon_{\theta} &= z \ln \sin \frac{\theta}{2} - \eta_0; & e^2 i \eta_0 &= \frac{I(1+|z|)}{I(1-|z|)} \\ \delta_l &= \left| l(l+1) \right| \arcsin \frac{z}{\sqrt{z^2 + l(l+1)}} - \frac{\pi}{2} + z \left| z^2 + l(l+1) - 1 \right| - \frac{\pi}{4}. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Die Geschwindigkeit  $v$  ist die *Relativgeschwindigkeit* zwischen  $\alpha$ -Teilchen und dem Streuzentrum, der Ladung  $Z$ ,  $\theta$  ist der im *Schwerpunktsystem* gemessene Ulenkwinkel. Die Phasen  $\eta_l$ ,  $\varepsilon_l$  beschreiben den Phasenunterschied zwischen der  $l$ -ten Partialwelle im Fall des Feldes einer Punktladung einerseits (Rutherfordstreuung) und des in Kernnähe modifizierten Coulomb-Feldes andererseits (anomale Streuung). Dabei sind die  $q_l$  durch den endlichen Kernradius bestimmt und erfassen

<sup>1</sup> MARSCHALL, H.: Zur Theorie der anomalen Streuung von  $\alpha$ -Teilchen an spinlosen Kernen, Z. Physik **128**, 635 (1950). In Gl. (1) ist  $z_l = \zeta_l - \frac{\pi}{2}$  an Stelle von  $\zeta_l$ , l. c., eingeführt.

dessen Beitrag zur Anomalie, wohingegen  $z_l$  den Einfluß eines möglichen Resonanzeffektes berücksichtigt.

Nun interessiert der Verlauf der Anomalie beim Durchlaufen einer Resonanzstelle, wozu die Kenntnis der Energieabhängigkeit von  $z_l$  notwendig ist. Nach der allgemeinen Theorie (l. c.) gilt

$$e^{2iz_l} = \frac{\chi'_l - i(Q'_l - Q_l\xi)}{\chi'_l + i(Q'_l - Q_l\xi)} = e^{-2i \arctg \frac{\chi'_l}{\chi_l}},$$

so daß

$$\operatorname{tg} z_l = - \frac{\chi'_l}{\chi_l}. \quad (3)$$

Dabei bedeutet  $\chi_l$  den Zahlenwert der  $l$ -ten Partialwelle am Kernrand und  $\xi$  die dort vorhandene logarithmische Ableitung  $\chi'_l/\chi_l$ . Die Definitionen der Funktionen  $Q_l$  und ihrer Ableitung  $Q'_l$  — für beide steht in (3) ebenfalls der Funktionswert am Kernrand — ist komplizierter; sie ergänzen die „stehende Welle“  $\chi_l$  nach dem Schema

$$\chi_l^{(1)} = \frac{1}{2}(\chi_l + iQ_l); \quad \chi_l^{(2)} = \frac{1}{2}(\chi_l - iQ_l)$$

zu aus- und einlaufenden Partialwellen  $\chi_l^{(1)}$  und  $\chi_l^{(2)}$ , deren Summe zu  $\chi_l$  zurückführt. Zur genaueren Information ist es nötig auf die allgemeine Theorie zurückzugreifen.

Beim Durchlaufen einer Resonanzstelle wandert die Phase  $z_l$  von  $-\frac{\pi}{2}$  über Null nach  $+\frac{\pi}{2}$ , wo  $z_l=0$  den Resonanzfall definiert. Nach (3) bedeutet dies eine Änderung der logarithmischen Ableitung von  $-\infty$  über den Resonanzwert  $\xi_r = Q'_l/Q_l$  nach  $+\infty$ . Im einzelnen ist der Verlauf von  $\xi$  nicht bekannt, so daß willkürliche Annahmen gemacht werden müssen.

Für hinreichend scharf ausgeprägte Resonanzkurven durchlaufen die  $z_l$  ihren Wertebereich  $-\frac{\pi}{2} \dots +\frac{\pi}{2}$  und die logarithmische Ableitung ihren Wertebereich von  $-\infty$  bis  $+\infty$  in einem *schmalen* Energieintervall. Diese Annahme sei den nun folgenden Überlegungen zugrunde gelegt. Die mit der Energie langsam veränderlichen Daten  $\epsilon_\theta$ ,  $\delta_l$  und  $q_l$  in (1) dürfen dann im Bereich der Resonanzkurve als konstant angesehen werden, der Kurvenverlauf wird im wesentlichen durch die Änderung von  $z_n$  bestimmt, wenn die Resonanz durch die  $n$ -te Partialwelle verursacht wird. Der Gesamtverlauf der Resonanzkurve  $\Re = \Re(z_n)$  kann dann nach (1) berechnet werden. Die graphische Bestimmung von  $\Re(z_n)$  wird später beschrieben.

Das eigentliche Ziel ist jedoch die Bestimmung der Resonanzanomalie in Abhängigkeit von der Energie, also  $\Re = \Re(E)$ . Es muß nun eine



weitgehend willkürliche Annahme über den Verlauf von  $\xi$  in der Umgebung der Resonanzstelle gemacht werden. Wegen der getroffenen Verabredung dürfen dann in (3)  $Q_l$ ,  $Q'_l$  und  $\chi'_l$  für  $l = n$  über den Bereich der Resonanzkurve ebenfalls als konstant angesehen werden, so daß die Phasenänderung von  $z_n$  durch den Verlauf von  $\xi_n$  bestimmt wird. Setzen wir nun die Abweichung vom Resonanzwert in der Umgebung der Resonanzenergie  $E_r$  linear an, also

$$\xi = \xi_r + (E - E_r) \left( \frac{\partial \xi}{\partial E} \right)_{E_r} + \dots,$$

dann folgt aus (3) mit  $\xi_r = Q'_n / Q_n$

$$\operatorname{tg} z_n \approx (E - E_r) \frac{Q_n}{\chi'_n} \left( \frac{\partial \xi}{\partial E} \right)_{E_r}. \quad (4)$$

Hierin kann  $Q_n / \chi'_n$  für die Energie  $E_r$  berechnet werden, die Neigung  $(\partial \xi / \partial E)_{E_r}$  bleibt jedoch unbestimmt. Daher sei an Stelle des Faktors  $\frac{Q_n}{\chi'_n} \left( \frac{\partial \xi}{\partial E} \right)_{E_r}$  eine phänomenologische Konstante  $\frac{1}{F}$  eingeführt, so daß (4) in der Form

$$\operatorname{tg} z_n \approx \frac{E - E_r}{F} \quad (5)$$

notiert werden kann. Damit kann in unmittelbarer Nähe der Resonanzenergie die  $z_n$ -Skala auf die Energieskala  $\frac{E - E_r}{F}$  umgeschrieben werden, so daß dort  $\Re(E)$  angegeben werden kann.  $F$  muß durch Vergleich einer gemessenen mit einer gerechneten Kurve bestimmt werden.

Die Voraussetzung scharf ausgeprägter Resonanzkurven bedingt kleines  $F$  und daher einen großen Betrag von  $(\partial \xi / \partial E)_{E_r}$ . Mithin haben wir folgenden Sachverhalt: Je schmaler der Energiebereich der Resonanzanomalie ist, desto besser sind die bezüglich der Konstanz von  $\epsilon_\theta$ ,  $\delta_l$ ,  $q_l$ ,  $Q_l$ ,  $Q'_l$  und  $\chi'_l$  innerhalb des Bereichs der Resonanzkurve gemachten Voraussetzungen erfüllt, desto genauer fällt also die mit (1) berechnete Resonanzkurve  $\Re(z_n)$  längs ihres Gesamtverlaufs aus. Andererseits wird aber dann wegen der kleinen  $F$ -Beträge der Zuständigkeitsbereich von (5) nur auf die unmittelbare Umgebung von  $E_r$  beschränkt, so daß auch die Anomalie  $\Re(E)$  nur dort angegeben werden kann.

## 2. Die graphische Bestimmung der Anomaliekurve.

Als Beispiel diene der bereits früher behandelte Fall der Streuung von  $\alpha$ -Teilchen an  $O^{16}$ -Kernen<sup>1</sup>, wobei die von FERGUSON und WALKER<sup>2</sup>

<sup>1</sup> MARSCHALL, H.: I. c.

<sup>2</sup> FERGUSON u. WALKER: The Scattering of  $\alpha$ -Particles by Carbon and Oxygen Phys. Rev. **58**, 666 (1940).



wird daher ebenfalls ein Kreis in der komplexen Zahlenebene. In den Fig. 1a u. b sind die Ortskurven für das gewählte Beispiel für  $l=0$  (S-Resonanz) und die Streuwinkel  $\vartheta=180^\circ$  sowie  $\vartheta=60^\circ$  gezeichnet. Die Resonanzlage ist durch  $z_0=0$  d.h. durch den Punkt  $r=1-2f_n$  ausgezeichnet. Bezeichnet man die Kreise um den Nullpunkt  $r=0$  mit dem Quadrat ihres Nullpunktsabstandes, so kann die Anomalie  $\Re(z_0)=r|z_0|^2$  direkt aus den Diagrammen entnommen werden. Fig. 2

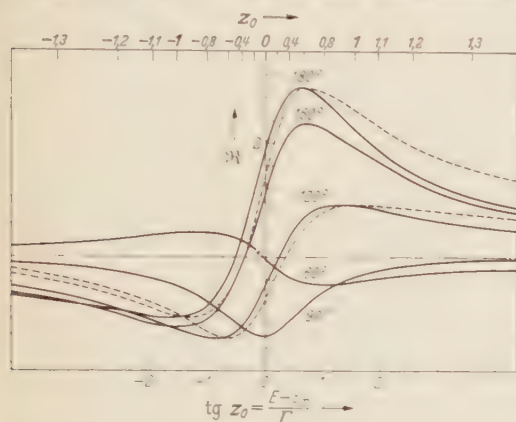


Fig. 2.

Fig. 2. Die mit Hilfe von Ortskurviendiagrammen gewonnenen Anomaliekurven  $\Re(z_0)$  bzw.  $\Re(E)$  bei verschieden gewählten Streuwinkeln. Die Linienform ist bei sonst gleichbleibenden Daten stark mit dem Beobachtungswinkel veränderlich. Insbesondere kann sich die Reihenfolge der Kurvenminima und Maxima umkehren. Die Abszissen sind linear in  $\arctg z_0$  gewählt, um innerhalb der Näherung von Gl. (5) die in Resonanznähe mögliche Übersetzung in eine lineare Energieskala vornehmen zu können. — Die beiden gestrichelten Kurven enthalten die Berücksichtigung des endlichen Kernradius für die Streuwinkel  $\vartheta=120^\circ$  und  $180^\circ$ .

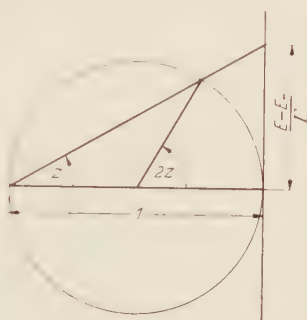


Fig. 3.

Fig. 3. Extrapolation der  $z_0$ -Skala auf die Energieskala, die natürlich ebensogut aus dem Ortskurviendiagramm oder rechnerisch erfolgen kann.

$\vartheta=150^\circ$ ,  $\vartheta=120^\circ$  und  $\vartheta=90^\circ$  (ausgezogene Kurven). Je nach der Lage des Kreises im Ortskurviendiagramm folgt im Sinne steigender  $z_0$ -Werte ein Maximum der Anomalie auf ein Minimum (wie für  $\vartheta=180^\circ$ ) oder ein Minimum auf ein Maximum (wie für  $\vartheta=60^\circ$ ), ohne daß die Anomaliekurve zur Resonanzstelle symmetrisch ist<sup>1</sup>. Symmetrie herrscht nur dann, wenn der Imaginärteil von  $f_n$  verschwindet, der Zeiger  $-2f_n$  also in der reellen Achse liegt. In unmittelbarer Nähe der Resonanzstelle kann mit Hilfe von (5) der Übergang zur Energieskala  $\frac{E-E_r}{F}$  erfolgen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit der Fig. 1 dient hierzu das Diagramm 3. Die so gewonnenen Zahlenwerte sind in Fig. 2 ebenfalls eingetragen. Wie oben bereits gesagt, können Aussagen über  $F$  nicht

<sup>1</sup> Die Abhängigkeit der Resonanzlinienform vom Streuwinkel wurde von FLÜGGE vermutet, dem wir für diesen Hinweis herzlich danken.

aus der Theorie allein sondern nur im Zusammenhang mit dem Experiment gemacht werden.

Hat der endliche Kernradius einen Einfluß auf die Streuanomalie ( $q_l \neq 0$ ,  $q_n \neq 0$ ), so kann bei der in (1) auftretenden Summe der Anteil  $l \neq n$  abgespalten werden; es bleibt

$$\Re = 1 + g(\chi, \vartheta) - f_n(\chi, \vartheta) (1 + e^{2i(z_n - q_n)})^2 \quad (10)$$

mit der Abkürzung

$$g(\chi, \vartheta) = 1 - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \chi} \sum_{l=0}^{\infty} \left[ 2f_l(\chi, \vartheta) - 1 \right] e^{2i(z_l - q_l)} \quad (11)$$

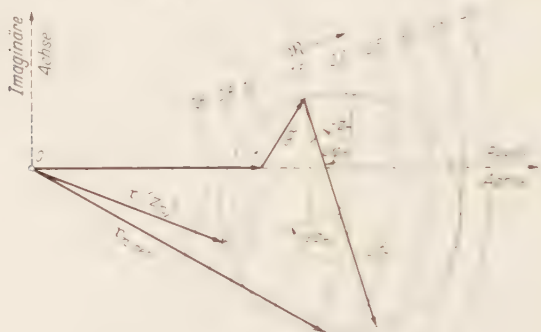


Fig. 4. Erweitertes Ortskurvendiagramm nach Gl. (11). Im Gegensatz zu den Diagrammen der Fig. 1 verschwindet die Anomalie nicht für die beiden Grenzfälle  $z_n = \pm \frac{\pi}{2}$ , sondern erfährt gerade den durch den Kernradius bedingten — Anomalieanteil.

Die Erweiterung des Ortskurvendiagramms auf den vorliegenden Fall ist leicht möglich; an Stelle von (8) tritt

$$\Re = 1 + g - f_n (1 + e^{2i(q_n - z_n)}) \quad (11)$$

d.h. die Abänderung besteht in dem additiven Hinzutreten der komplexen Zahl  $g$  und der Verschiebung des Nullpunktes der Phase  $2z_n$  um den Betrag  $2q_n$ . Fig. 4 zeigt das erweiterte Diagramm. Bei dem hier diskutierten Beispiel ist  $g$  zu klein, um noch berücksichtigt zu werden, der Einfluß des endlichen Kernradius wird allein durch  $q_0 = -0,127$  berücksichtigt; in dem gezeichneten Diagramm soll daher nur die prinzipielle Abänderung gezeigt werden. Die durch den Anomaliebeitrag des endlichen Kernradius bedingte Abänderung der Resonanzkurven ist für die Umlenkwinkel  $\vartheta = 180^\circ$  und  $\vartheta = 120^\circ$  in Fig. 2



gestrichelt eingetragen. Naturgemäß betrifft die Korrektur hauptsächlich die Kurvenflügel, da dort der Resonanzeffekt in den Hintergrund tritt. Schließlich zeigt Fig. 5 noch einige Anomalienkurven für das gleiche Beispiel unter der Voraussetzung, daß die Resonanz durch die zu  $l = 1$  gehörige Partialwelle ( $P$ -Resonanz) verursacht wird; der Einfluß des endlichen Kernradius ist dabei berücksichtigt. Man sieht, daß sich qualitativ hinsichtlich der Linienform dieselben Bilder ergeben wie für  $S$ -Resonanz, daß das Maximum aber viel ausgeprägter wird, ein Verhalten, das in großen Zügen bereits in der Arbeit von MARSHALL (l. c.)

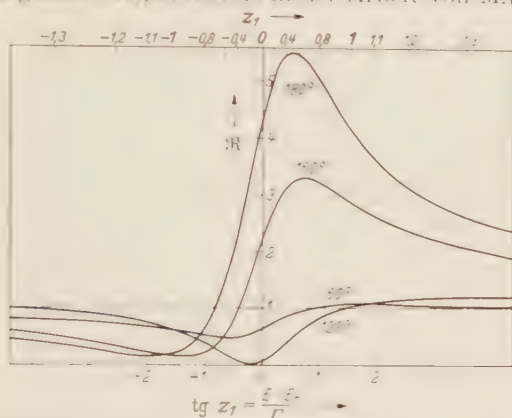


Fig. 5. Die Anomalienkurven  $\Re(z_1)$  bzw.  $\Re(E)$  für  $P$ -Resonanz ( $n=1$ ). Der Beitrag des endlichen Kernradius ist berücksichtigt.

gezeigt worden ist. Darüber hinaus ist der Vergleich auch insofern lehrreich, als man sieht, daß man bei festem Streuwinkel unter Umständen ganz verschiedene Formen einer Resonanzlinie erhalten kann, je nachdem für welchen Drehimpuls  $l = n$  Resonanz eintritt. So sind die Kurven für  $\theta = 120^\circ$  in Fig. 2 ( $S$ -Resonanz) und Fig. 5 ( $P$ -Resonanz) ganz verschieden, und für  $\theta = 60^\circ$  ist der Unterschied sogar so groß, daß die Reihenfolge von Maximum und Minimum sich umkehrt. Es ist also zu hoffen, daß aus Messungen solcher Linienformen als Funktion der Energie bei festem Streuwinkel sich wertvolle Ergänzungen hinsichtlich des zur Resonanz gehörenden Drehimpulswertes geben lassen zu den auf Grund der umgekehrten, i. e. behandelten Messung der Linienform als Funktion des Streuwinkels bei fester Energie gezogenen Schlüssen.

Marburg a. d. Lahn, Institut für Struktur der Materie.

## Optische Anisotropie kubischer Kristalle bei Quadrupolstrahlung.

Von

K. H. HELLWEGE.

Mit 2 Figuren im Text.

(Eingegangen am 21. März 1951.)

Kubische Kristalle sind gegenüber elektrischer und magnetischer Dipolstrahlung isotrop, gegenüber elektrischer und magnetischer Quadrupolstrahlung dagegen anisotrop. Man kann die Richtungsverteilung der Strahlungsintensität und der Polarisation bei Quadrupolstrahlung etwa als „optisch siebenachsig“ bezeichnen, wobei die drei vierzähligen und die vier dreizähligen Kristallachsen je einen Satz zusammengehöriger „optischer Achsen“ bilden. Diese optische Symmetrie ist von H. A. LORENTZ in einer höheren Näherung seiner Elektronentheorie auch für den Brechungsindex hergeleitet worden. Hieraus wird geschlossen, daß der physikalische Sinn dieser höheren Näherung die Mitberücksichtigung von Quadrupolstrahlung bei der Dispersion ist. Die klassische Kristalloptik ist eine Näherung allein für Dipolstrahlung.

### 1. Einleitung.

Im Rahmen seiner Elektronentheorie hat H. A. LORENTZ die folgende Behauptung aufgestellt [1], 2 :

Sei  $r$  die Verrückung der Ladungen, die von einer Lichtwelle der Vakuumwellenlänge  $\lambda$  in einem Gitterpunkt eines kubischen Kristalls vom Atomabstand  $\delta$  erzeugt wird. Dann läßt sich  $r$  nach Potenzen des Verhältnisses  $\delta/\lambda$  entwickeln [3]:

$$r = r_0 + \left(\frac{\delta}{\lambda}\right) r_1 + \left(\frac{\delta}{\lambda}\right)^2 r_2 + \dots \quad (1)$$

Für sichtbares Licht ist  $\delta/\lambda$  eine sehr kleine Zahl. Bricht man die Entwicklung hinter dem in  $\delta/\lambda$  linearen Glied ab, so ergibt sich völlige optische Isotropie des Kristalls, d. h. der Brechungsindex ist unabhängig von Richtung und Polarisation der eingestrahlten Welle. Dieser Sachverhalt ist offenbar derselbe, der sich in der klassischen Kristalloptik aus dem linearen Ansatz

$$\mathfrak{D} = (\epsilon_{ik}) \mathfrak{E} \quad (2)$$

ergibt, da in kubischen Kristallen der Tensor  $(\epsilon_{ik})$  diagonal mit gleichen Elementen

$$\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = \epsilon_{33} = \epsilon, \quad (3)$$

d. h. die Indikatrix eine Kugel ist.

Nimmt man jedoch in (1) auch das quadratische Glied mit, so wird der Kristall doppelbrechend. Die Doppelbrechung verschwindet bei Einstrahlung parallel zu den Würfelkanten und parallel zu den Raumdiagonalen, d.h. parallel zu den Achsen  $x, y, z, A_1, A_2, A_3$  und  $A_4$  der Fig. 1. Diese 7 Richtungen könnte man also als „optische Achsen“ bezeichnen. Den maximalen Wert hat die Doppelbrechung bei Einstrahlung parallel zu einer der Flächendiagonalen  $B_1, \dots, B_6$ . Die Hauptschwingungsrichtungen des elektrischen Vektors sind dabei aus Symmetriegründen die auf  $B_i$  senkrechte Würfelkante und die auf beiden senkrechte zweite Flächendiagonale, und die Differenz der Brechungsindizes für zwei parallel zu diesen Richtungen schwingende linear polarisierte Wellen wird von LORENTZ zu

$$\Delta n = 0,44 \pi \times \left. \begin{aligned} &\times \bar{n} (\bar{n}^2 - 1)^2 \cdot \left( \frac{\delta}{\lambda} \right)^2 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

berechnet.  $\bar{n}$  ist der mittlere, d.h. bei der Kleinheit von  $\Delta n$  der gewöhnlich gemessene Brechungsindex. Die Doppelbrechung hängt also von  $(\delta/\lambda)^2$  ab.

Dieser Faktor  $(\delta/\lambda)^2$  ist andererseits gerade derjenige, um den die elektrische *Quadrupolstrahlung* eines Atoms vom Radius  $\delta$  schwächer ist als seine elektrische *Dipolstrahlung*. Man kann daher vermuten, daß auch die absorbierte oder emittierte Strahlung eines auf einem Gitterplatz kubischer Symmetrie in einem kubischen Kristall sitzenden Atoms anisotrop ist, wenn es sich dabei um Quadrupolstrahlung (oder höhere Multipolstrahlung) handelt. Die elektrische (und wegen der völlig analogen Symmetrie des Strahlungsfeldes auch die magnetische) Dipolstrahlung dagegen sollte isotrop sein, d.h. z.B. der in der klassischen Kristalloptik bei kubischen Kristallen vorliegende Fall eines kugelförmigen Absorptionsellipsoides 4, 5 sollte nur für Dipolstrahlung gelten.

Tatsächlich ergibt sich bei elektrischer (und ebenso bei magnetischer) Quadrupolstrahlung genau die gleiche Anisotropie der Absorption oder Fluoreszenzemission eines kubischen Kristalls, wie sie LORENTZ für die Dispersion berechnet.

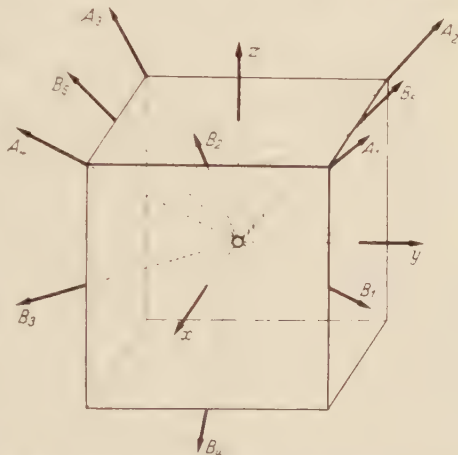


Fig. 1. Richtungen verschwindender ( $x, y, z, A_1, \dots, A_4$ ) und maximaler ( $B_1, \dots, B_6$ ) Doppelbrechung und Polarisation.

Für den Beweis werden die folgenden Voraussetzungen gemacht:

1. Wegen der infolge des Faktors  $(\delta \lambda)^2$  geringen Intensität der Quadrupolstrahlung wird die Absorption des Kristalls als sehr schwach vorausgesetzt. Die Diskussion beschränkt sich deshalb auf die Strahlung eines einzelnen Atoms oder Ions.

2. Dieses Atom oder Ion befindet sich auf einem Gitterplatz mit Oktaedersymmetrie (Symmetrieklasse  $O_h$ ). Seine Elektronenzustände werden demnach gestört durch ein elektrisches Kristallfeld, dessen Potential am Ort  $(r, \vartheta, \varphi)$  in erster Näherung von der Form

$$P(r, \vartheta, \varphi) = Q(r) \left[ \sqrt{10} (Y_{44}(\vartheta, \varphi) + Y_{4-4}(\vartheta, \varphi)) + 2 \sqrt{7} Y_{40}(\vartheta, \varphi) \right] + \dots \quad (5)$$

ist <sup>1</sup>. Dabei sind die  $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$  die normierten Kugelflächenfunktionen<sup>1</sup>. Unter dem Einfluß des Kristallfeldes spalten die  $(2J+1)$ -fach entarteten Elektronenterme des Atoms (Ions) in eine Reihe von Komponenten auf, die ihrerseits einfach oder noch zwei- oder dreifach entartet sind [7], 8, 9. Da unser Problem der optischen Symmetrie von der zufälligen Stärke des Kristallfeldes nicht abhängt, genügt es, die gestörten Elektronenzustände im Kristall in nullter Näherung anzugeben. Diese Zustände haben bereits Oktaedersymmetrie.

Genau genommen ist ihre Symmetrie sogar schon zu hoch, nämlich die von  $O_h$ . Denn da die Kristallzustände nullter Näherung nur Zustände  $\psi_{JM}$  s. Gl. (6) enthalten, die zum gleichen Atomterm gehören, also gleiche Parität haben, haben auch die Kristallzustände diese Parität, d.h. die Elektronenverteilung hat ein Inversionszentrum. In dieser Näherung berücksichtigt also unsere Rechnung nur denjenigen Anteil des in  $O$  vorhandenen Kristallfeldes, der ein Inversionszentrum, d.h. die Symmetrie  $O_g$  hat. Die Ergebnisse der folgenden Rechnung gelten also exakt für die Symmetrie  $O_h$ , während sich die Symmetrie  $O$  erst in höherer Näherung ergeben würde.

3. Da die allgemeine Behandlung des Problems zu sehr unübersichtlichen Formeln führt, wird der Beweis für einen speziellen Fall, nämlich den eines Übergangs zwischen zwei Termen mit  $J=3$  und  $J=4$  eines Atoms mit gerader Elektronenzahl geführt.

## 2. Die Elektronenzustände.

Die Oktaedersymmetrie  $O$  enthält zwei unabhängige Symmetrieelemente: Eine vierzahlige Deckachse in  $z$ -Richtung, durch die nach 9 eine Quantenzahl  $u$  definiert wird, und eine dreizahlige Deckachse in der Raumdiagonalen des ersten Quadranten mit der zugeordneten Quantenzahl  $x$ . Nur bei den einfachen und sonst eindeutig angebbaren Zuständen sind  $u$  und  $x$  beide definiert. Bei den im Oktaedertfeld noch

<sup>1</sup> Definition wie bei BETHE [6].



zwei- oder dreifach entarteten Termen dagegen lassen sich die jeweils miteinander entarteten Zustände nur dadurch eindeutig angeben, daß man sie einer Störung anpaßt, welche die Entartung vollständig aufheben würde. Diese Störung denkt man sich zweckmäßigerweise durch eine Deformation des Kristalls erzeugt, bei der die dreizählige Achse verloren geht, die vierzählige aber bleibt, d.h. durch einen Übergang von der Oktaedersymmetrie  $O$  zur tetragonalen Symmetrie  $C_4$ . Für die so bestimmten Zustände ist also nur  $\mu$  definiert.

Stellt man die beim Einbau eines Atoms (Ions) mit der Drehimpulsquantenzahl  $J$  in den Kristall entstehenden Zustände nullter Näherung durch die  $2J + 1$  zu  $J$  gehörenden Zustände  $\psi_{JM}$  mit verschiedenen Werten der magnetischen Quantenzahl  $M = J, J-1, \dots, -J$  dar, so haben sie nach **10** in einem Kristallfeld der Symmetrie  $C_4$ , also auch in  $O$ , die Form

$$U_i = \sum_{M=J}^i a_{iJM} \psi_{JM}, \quad i = J, \dots, -J, \quad (6)$$

wobei nur solche  $\psi_{JM}$  wirklich mit nicht verschwindenden Koeffizienten vorkommen, die der Bedingung

$$M \equiv \mu \pmod{4} \quad (7)$$

genügen. Dabei hat die Quantenzahl  $\mu$  in jedem  $U_i$  einen ganz bestimmten von den vier möglichen Werten  $\mu = 0, \pm 1, 2$ .

Die zyklische Symmetrie  $C_4$  verlangt keine Entartung, die Zustände (6) lassen sich also eindeutig bestimmen. In einem rein elektrischen Kristallfeld, wie wir es voraussetzen, tritt allerdings zusätzlich die KRAMERSsche Entartung auf **11**, die nicht auf der räumlichen Symmetrie beruht. Sie zerstört jedoch die eindeutige Bestimmbarkeit der Zustände nicht, da sich der mit dem Zustand  $U_i$  nach KRAMERS entartete Zustand  $U'_i$  explizit angeben läßt. Es ist nach **[12]**

$$U'_i = \sum_{M=J}^{-J} a_{iJM}^* g(JM) \psi_{J-M} \quad (8)$$

mit

$$g(JM) = (-1)^{J+M-\sum l_k} = I \cdot (-1)^{J+M}. \quad (9)$$

Dabei ist  $I = (-1)^{\sum l_k} = \pm 1$  der Faktor, mit dem sich  $\psi_{JM}$  bei Inversion des Koordinatensystems am Ursprung multipliziert, die  $l_k$  sind die Bahndrehimpulsquantenzahlen der einzelnen Elektronen. Gehört  $U_i$  zur Quantenzahl  $\mu$ , so gehört  $U'_i$  zu  $-\mu$ . Ist  $U'_i$  mit  $U_i$  identisch, so ist der Zustand  $U_i$  auch im rein elektrischen Feld einfach. Das ist nach **[12]** der Fall bei Zuständen mit  $\mu = 0$  und  $\mu = 2$ . Für diese einfachen

Zustände folgt aus der Forderung  $U_i = U_i'$  zusammen mit (7) und (9) die Form

$$U_i = \sum_{M=-0} \{a_{iJM} \psi_{JM} + I(-1)^J a_{iJM}^* \psi_{J-M}\}. \quad (10)$$

Dagegen fällt je ein Zustand  $U_i$  zu  $\mu = 1$  mit einem Zustand  $U_i'$  zu  $\mu = -1$  in einem doppelten Term zusammen, der durch das Symbol  $\mu = \{\pm 1\}$  gekennzeichnet wird. Dabei ist nach (7) und (9)

$$g(JM) = -I \cdot (-1)^J. \quad (11)$$

Die Anzahl der bei gegebenem  $J$  zu jedem  $\mu$  gehörenden Zustände ist nach (10) bekannt. Da ferner die  $U_i$  ein normiertes Orthogonalsystem bilden, lassen sie sich auf die angeführte Weise in  $C_4$  eindeutig bestimmen.

Macht man jetzt die oben erwähnte Deformation wieder rückgängig, geht also von  $C_4$  wieder zu  $O$  über, so fallen einige der in  $C_4$  einfachen und doppelten Terme zu doppelten (Bezeichnung:  $2\Gamma_3$ ) oder dreifachen (Bezeichnung:  $3\Gamma_4$  und  $3\Gamma_5$ ) Termen zusammen. Daneben gibt es zwei Arten von Zuständen (Bezeichnung:  $1\Gamma_1$  und  $1\Gamma_2$ ), die auch in  $O$  einfach sind. Zu welchen Quantenzahlen die beim Übergang von  $C_4$  zu  $O$  zusammenfallenden bzw. einfach bleibenden Zustände gehören, ist früher untersucht worden [9]. In Tabelle 1 sind die bei einem Atom gerader Elektronenzahl im Oktaederfeld möglichen Terme noch einmal zusammengestellt. Die erste Zeile gibt die gruppentheoretische Bezeichnung nach BETHE [7], die zweite Zeile die Quantenzahlen  $\mu$  und  $\kappa$  der einfachen bzw.  $\mu$  der miteinander entarteten Zustände. Die nächsten Zeilen geben an, wieviel Terme jeder Art bei der Aufspaltung eines Atomterms mit  $J=3$  bzw.  $J=4$  im Oktaederfeld vorkommen.

Tabelle 1. Terme eines Atoms gerader Elektronenzahl im Oktaederfeld, nach [9].

Bezeichnung nach BETHE:	$1\Gamma_1$	$1\Gamma_2$	$2\Gamma_3$	$3\Gamma_4$	$3\Gamma_5$
Quantenzahlen: $\mu =$ $\kappa =$	0 0	2 0	{0,2} —	{0, $\pm 1$ } —	{2, $\pm 1$ } —
Anzahl bei: $J=3$ $J=4$	— 1	1 —	— 1	1 1	1 1

Die in  $O$  zu der vierzähligen noch hinzukommende dreizählige Achse verlangt von den in  $C_4$  bestimmten, durch ihren  $\mu$ -Wert gekennzeichneten Zuständen das folgende Verhalten bei Drehung des Koordinatensystems durch  $2\pi/3$  um die Raumdiagonale, d.h. bei zyklischer Vertauschung der  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Achse:

$1\Gamma_1$  und  $1\Gamma_2$ : Die Zustände multiplizieren sich wegen  $\kappa=0$  mit  $+1$ , bleiben also ungeändert.

$2\Gamma_3$ : Ein Zustand mit  $\mu=0$  und ein Zustand mit  $\mu=2$  transformieren sich linear untereinander.

${}^3T_4$ : Ein Zustand mit  $\mu=0$ , ein Zustand mit  $\mu=1$  und der mit diesem nach KRAMERS entartete Zustand mit  $\mu=-1$  transformieren sich linear untereinander.

${}^3T_5$ : Wie  ${}^3T_4$ , nur mit  $\mu=2$  statt  $\mu=0$ .

Seien z. B.  $U_1(r)$ ,  $U_2(r)$ ,  $U_3(r)$  die in  ${}^3T_4$  zusammenfallenden Zustände relativ zum  $(x' y' z')$ -System,  $U_1(r')$ ,  $U_2(r')$ ,  $U_3(r')$  dieselben Zustände relativ zum gedrehten  $(x'' y'' z'')$ -System, so müssen die Bedingungen-

$$\left. \begin{aligned} U_1(r) &= A_1 \cdot U_1(r') + A_2 \cdot U_2(r') + A_3 \cdot U_3(r') \\ U_2(r) &= B_1 \cdot U_1(r') + B_2 \cdot U_2(r') + B_3 \cdot U_3(r') \\ U_3(r) &= C_1 \cdot U_1(r') + C_2 \cdot U_2(r') + C_3 \cdot U_3(r') \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

erfüllt sein. Die  $A_1, \dots, C_3$  bilden dabei eine unitäre Matrix. Diese Bedingungen führen auf folgende Weise zur Bestimmung der  $U_i$ , d. h. zur Bestimmung der  $a_{iJM}$  in Gl. (6):

Die Zustände  $\psi_{JM}$  lassen sich als Eigenzustände der Drehimpulsoperatoren so wählen, daß sie sich wie die Kugelflächenfunktionen  $Y_{lm}$  transformieren. Für die dreizahlige Drehung um die Raumdiagonale bedeutet das

$$\left. \begin{aligned} \psi_{JM}(r) &= \sum_{M'=J}^{-J} D_{MM'}^{(J)} \psi_{JM'}(r') \\ \psi_{JM'}(r') &= \sum_{M=J}^{-J} D_{MM'}^{(J)*} \psi_{JM}(r) \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

mit<sup>1</sup>

$$\left. \begin{aligned} D_{MM'}^{(J)} &= \left( \frac{2J}{J+M} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{2J}{J+M'} \right)^{-\frac{1}{2}} e^{iM' \frac{\pi}{2}} |2|^{-2J} \times \\ &\times \sum_{s=0} (-1)^s \binom{J+M}{M-M'+s} \binom{J-M}{s} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Drückt man nun in (12) die  $U_i$  aus durch die  $\psi_{JM}$  und transformiert mit (13), (14) entweder rechts auf das gestrichene (gedrehte) oder links auf das ungestrichene Koordinatensystem, so erhält man durch Koeffizientenvergleich ein System von Bedingungengleichungen für die  $a_{iJM}$  und die  $A_1, \dots, C_3$ . Auflösen dieser Gleichungen liefert die richtigen Zustände nullter Näherung im Oktaederfeld.

Die Durchführung dieses Programms läßt sich allgemein wohl kaum übersehen. Es möge deshalb die Rechnung in einem Spezialfall angedeutet werden, nämlich für den Term  ${}^2T_3$  bei  $J=4$ .

Aus Tabelle 1 folgt, daß in  ${}^2T_3$  zwei Terme mit  $\mu=0$  und 2 zusammenfallen. Diese Terme sind nach S. 630 auch in einem rein elektrischen Feld der Symmetrie

<sup>1</sup> Diese Koeffizienten ergeben sich als Spezialfall  $\begin{bmatrix} 0 & \pi & \pi \\ 0 & 2 & 2 \end{bmatrix}$  der in Gl. (2) von [9] angegeben.

$C_4$  einfach. Das heißt sie befolgen außer (7) auch (10) und man kann von vornherein ansetzen<sup>1</sup>:

$$\left. \begin{aligned} U_2 &= a_{20} \psi_0 + a_{24} \psi_4 + I a_{24}^* \psi_{-4} & (\mu = 0) \\ U_3 &= a_{32} \psi_2 + I a_{32}^* \psi_{-2} & (\mu = 2) \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Diese Zustände haben bereits mit beliebigen<sup>2</sup> Koeffizienten  $a_{20}$ ,  $a_{24}$ ,  $a_{32}$  die richtige Symmetrie um die vierzählige, aber noch nicht um die dreizählige Deckachse. Diese stellt noch die Bedingung

$$\left. \begin{aligned} U_2(r') &= A_1 U_2(r) + A_2 U_3(r) \\ U_3(r') &= B_1 U_2(r) + B_2 U_3(r) \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

d.h. nach Gl. (15) und der ersten Gl. (13)

$$\left. \begin{aligned} a_{20} \psi_0 + a_{24} \psi_4 + I a_{24}^* \psi_{-4} \\ &= \sum_{M'} \psi_{M'} [A_1 (a_{20} D_{0M'} + a_{24} D_{4M'} + I a_{24}^* D_{-4M'}) + \\ &\quad + A_2 (a_{32} D_{2M'} + I a_{32}^* D_{-2M'})] \\ a_{32} \psi_2 + I a_{32}^* \psi_{-2} \\ &= \sum_{M'} \psi_{M'} [B_1 (a_{20} D_{0M'} + a_{24} D_{4M'} + I a_{24}^* D_{-4M'}) + \\ &\quad + B_2 (a_{32} D_{2M'} + I a_{32}^* D_{-2M'})] \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Setzt man hier die nach (14) berechneten  $D_{MM'}$  ein, so ergibt der Koeffizientenvergleich nach elementarer Rechnung die Beziehungen

$$\left. \begin{aligned} a_{32} &= I a_{32}^* \\ a_{24} &= I a_{24}^* \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

und

$$\left. \begin{aligned} 7 \cdot a_{20} &= - \\ 10 \cdot a_{24} \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Damit liegt aber nach (15) die Form der Zustände fest:

$$\left. \begin{aligned} U_2 &= \frac{a_{20}}{10} [\overline{10} \psi_0 - 7 (\psi_4 + \psi_{-4})] \\ U_3 &= a_{32} (\psi_2 + \psi_{-2}) \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Normierung auf 1 führt schließlich zu

$$\left. \begin{aligned} a_{20} &= \frac{1}{10} & \text{und} & \\ a_{32} &= \frac{1}{2} \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Durch prinzipiell das gleiche Verfahren erhält man auch die dreifach entarteten und die einfachen Zustände. Da die Rechnung ziemlich umfangreich ist, wird nur das Ergebnis für  $J=3$  und  $J=4$  in Tabelle 2 zusammengestellt<sup>3</sup>. Dabei sind die Zustände für  $J=4$  mit  $U$  und  $\psi$ , die Zustände für  $J=3$  mit  $u$  und  $\varphi$  bezeichnet.

<sup>1</sup> Wir lassen den konstanten Index  $J=4$  weg, schreiben also  $a_{iM}$  und  $\psi_M$ . Die Indizes 2 und 3 bei  $U$  sind dieselben wie in Tabelle 2.

<sup>2</sup> Abgesehen von der Forderung der Orthogonalität und Normierung!

<sup>3</sup> Einzelheiten der Rechnung können beim Verfasser erfragt werden.



Tabelle 2. Zustände nullter Näherung in  $O$  und  $O_h$  für  $J=3$  und  $J=4$ .

Term- symbol	Quanten- zahlen	$J=3$	$J=4$
$^1F_1$	$\mu=0$ $\kappa=0$	—	$U_1 = \frac{1}{\sqrt{24}} [\sqrt{14} \varphi_0 + \sqrt{5} (\varphi_4 + \varphi_{-4})]$
$^1F_2$	$\mu=2$ $\kappa=0$	$u_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_2 - \varphi_{-2})$	—
$^2F_3$	$\mu = \{0, 2\}$	—	$U_2 = \frac{1}{\sqrt{24}} [\sqrt{10} \varphi_0 - \sqrt{7} (\varphi_4 + \varphi_{-4})]$
			$U_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_2 + \varphi_{-2})$
$^3F_4$	$\mu = \{0, \pm 1\}$	$u_2 = \varphi_0$	$U_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_4 - \varphi_{-4})$
		$u_3 = \frac{1}{\sqrt{8}} (\sqrt{3} \varphi_1 + \sqrt{5} \varphi_{-3})$	$U_5 = \frac{1}{\sqrt{8}} (\sqrt{7} \varphi_1 + \varphi_{-3})$
		$u_4 = \frac{1}{\sqrt{8}} (\sqrt{3} \varphi_{-1} + \sqrt{5} \varphi_3)$	$U_6 = -\frac{1}{\sqrt{8}} (\sqrt{7} \varphi_{-1} + \varphi_3)$
$^3F_5$	$\mu = \{2, \pm 1\}$	$u_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_2 + \varphi_{-2})$	$U_7 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_2 - \varphi_{-2})$
		$u_6 = \frac{1}{\sqrt{8}} (\sqrt{2} \varphi_1 - \sqrt{3} \varphi_{-3})$	$U_8 = \frac{1}{\sqrt{8}} (\varphi_1 - \sqrt{7} \varphi_{-3})$
		$u_7 = \frac{1}{\sqrt{8}} (\sqrt{2} \varphi_{-1} - \sqrt{3} \varphi_3)$	$U_9 = -\frac{1}{\sqrt{8}} (\varphi_{-1} - \sqrt{7} \varphi_3)$

## 3. Elektrische Quadrupolstrahlung.

Es soll jetzt die elektrische Quadrupolstrahlung für alle Übergänge von je einem (einfachen oder mehrfachen) Term  $^hF'_n$  mit  $J=4$  nach je einem (einfachen oder mehrfachen) Term  $^gF'_m$  mit  $J=3$  berechnet werden. Dazu sind zunächst die Matricelemente der Quadrupolkomponenten (Koordinatenursprung im Atomkern, Summation über alle Elektronen des Atoms):

$$\left. \begin{aligned} Q_{z^2 - \frac{1}{2}(x+iy)(x-iy)} &= -e \sum_k \left( z_k^2 - \frac{1}{2} (x_k + i y_k) (x_k - i y_k) \right) \\ Q_{z(x \pm i y)} &= -e \sum_k z_k (x_k \pm i y_k) \\ Q_{x^2 - y^2} &= -e \sum_k (x_k^2 - y_k^2) \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

für alle in einem solchen Übergang enthaltenen Teilübergänge  $U_i \rightarrow u_k$  zu berechnen, also z.B. bei dem Übergang  $^3F'_4(J=4) \rightarrow ^3F'_5(J=5)$  für

die 9 Übergänge  $U_i \rightarrow u_k$  mit  $i=4, 5, 6$  und  $k=5, 6, 7$ . Mit Hilfe der Matrixelemente ist dann das Strahlungsfeld für jeden Teilübergang zu berechnen, und schließlich sind die Intensitäten aller zusammenfallenden

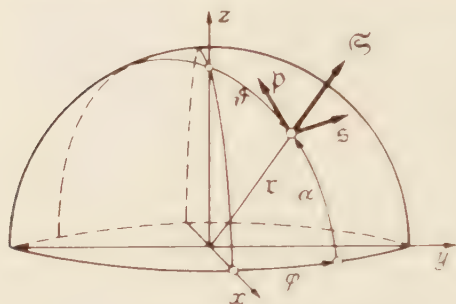


Fig. 2. Zur Beschreibung des Strahlungsfeldes.

Teilübergänge zu addieren und es ist zu prüfen, ob die so erhaltene Quadrupolstrahlung des Überganges  ${}^h\Gamma_n \rightarrow {}^s\Gamma_m$  isotrop oder anisotrop verteilt ist.

Diese Berechnung läßt sich nach dem Vorgang von RUBINOWICZ [13], [15] leicht durchführen. Bei einem Übergang von einem Zustand  $\psi_{JM}$  nach einem Zustand  $\psi_{J-1,M'}$  verschwinden nur diejenigen Ma-

trixelemente nicht, für die  $M'=M$ ,  $M \pm 1$ ,  $M \pm 2$  ist<sup>1</sup>. Für unsern Fall mit  $J=4$  haben diese Matrixelemente folgende Werte:

$$\left. \begin{aligned} M \rightarrow M: & \quad (\psi_M | Q_{z^2 - \frac{1}{2}(x^2 - y^2)} | \psi_M) \\ & \quad = \frac{3}{2} M \sqrt{16 - M^2} \cdot B \\ M \rightarrow M \mp 1: & \quad (\psi_M | Q_{x(x \pm iy)} | \psi_{M \mp 1}) \\ & \quad = \frac{1}{2} (5 \mp 2M) \sqrt{(4 \pm M)(3 \pm M)} \cdot B \\ M \rightarrow M \mp 2: & \quad (\psi_M | Q_{(x \pm iy)^2} | \psi_{M \mp 2}) \\ & \quad = \mp \sqrt{(4 \pm M)(3 \pm M)(2 \pm M)(5 \mp M)} \cdot B. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Dabei ist  $B$  eine von  $M$  nicht mehr abhängende Konstante. Hiermit lassen sich nach Tabelle 2 die Matrixelemente für alle Übergänge  $U_i \rightarrow u_k$  berechnen. Der elektrische Vektor des Strahlungsfeldes an dem aus Fig. 2 ersichtlichen Ort  $(r, \vartheta, \varphi)$  ist dann gegeben durch

$$\mathcal{E} = E_s \cdot \mathbf{s} + E_p \cdot \mathbf{p} + E_q \cdot \mathbf{q} = \left\{ \begin{aligned} & (U_i | Q_{(x+iy)^2} | u_k) \frac{e^{-2i\varphi}}{2} \left( \mathbf{s} \cos \alpha - i \mathbf{p} \frac{\sin 2\alpha}{2} \right) + \\ & + (U_i | Q_{(x-iy)^2} | u_k) \frac{e^{2i\varphi}}{2} \left( -\mathbf{s} \cos \alpha - i \mathbf{p} \frac{\sin 2\alpha}{2} \right) + \\ & + (U_i | Q_{x(x+iy)} | u_k) e^{-i\varphi} (\mathbf{s} \sin \alpha + i \mathbf{p} \cos 2\alpha) + \\ & + (U_i | Q_{x(x-iy)} | u_k) e^{i\varphi} (-\mathbf{s} \sin \alpha + i \mathbf{p} \cos 2\alpha) + \\ & + (U_i | Q_{z^2 - \frac{1}{2}(x^2 - y^2)} | u_k) \cdot i \mathbf{p} \sin 2\alpha \end{aligned} \right\}$$

Dabei sind  $\mathbf{s}$  und  $\mathbf{p}$  Einheitsvektoren in Richtung zunehmender  $\vartheta$ - bzw.  $\alpha$ -Werte und  $F(r)$  ist proportional zu  $e^{-ikr} r$ . Im allgemeinen ist die Strahlung elliptisch polarisiert, da bei den Matrixelementen mit

<sup>1</sup> Die Bezeichnung der Richtung des strahlenden Übergangs, d.h. letztlich die Phasenwahl bei den Zuständen ist hier dieselbe wie bei RUBINOWICZ.

$1M = \mp 1$ ,  $\mp 2$  die  $s$ - und  $p$ -Komponente des elektrischen Feldvektors um  $\pi/2$  gegeneinander phasenverschoben sind (Faktor  $i$ !). Die Elliptizität hängt dabei von der Beobachtungsrichtung ( $\alpha, \varphi$ ) ab. Ist dagegen nur das Matrixelement mit  $1M = 0$  von Null verschieden, so ist die Strahlung im Meridian linear polarisiert.

Als Maß für die Intensität der Strahlung werden im folgenden die Betragsquadrate

$$S_s = E_s E_s^*, \quad S_p = E_p E_p^* \quad (25)$$

benutzt. Auch hier soll die umfangreiche Rechnung nicht für alle Übergänge, sondern nur für ein Beispiel angegeben werden, und zwar für den Übergang  ${}^2F_3(J=4) \rightarrow {}^1F_2(J=3)$ .

*Teilübergang  $U_2 \rightarrow u_1$ :*

Es ist nach Tabelle 2 und Gl. (23)

$$(U_2 | Q_{(x+iy)^2} | u_1) = - \frac{1}{\sqrt{48}} \{ \sqrt{7} (\psi_4 | Q | \varphi_2) + \sqrt{10} (\psi_0 | Q | \varphi_{-2}) \} = 12B$$

$$(U_2 | Q_{(x-iy)^2} | u_1) = \frac{1}{\sqrt{48}} \{ \sqrt{10} (\psi_0 | Q | \varphi_2) + \sqrt{7} (\psi_{-4} | Q | \varphi_{-2}) \} = 12B,$$

also nach (24)

$$E_s = -12FB \cdot i \cdot \cos \alpha \sin 2\varphi$$

$$E_p = -12FB i \cdot \frac{\sin 2\alpha}{2} \cos 2\varphi$$

d.h.

$$S_s = 144 FB^2 \cdot \cos^2 \alpha \cdot \sin^2 2\varphi$$

$$S_p = 144 FB^2 \cdot \frac{1}{4} \sin^2 2\alpha \cdot \cos^2 2\varphi.$$

*Teilübergang  $U_3 \rightarrow u_1$ :*

Es ist

$$(U_3 | Q_{z^2 - \frac{1}{2}(x+iy)(x-iy)} | u_1) = \frac{1}{2} \{ (\psi_2 | Q | \varphi_2) - (\psi_{-2} | Q | \varphi_{-2}) \} = 3 \sqrt{12} \cdot B,$$

also

$$E_s = 0$$

$$E_p = 3 \sqrt{12} FB \cdot i \sin 2\alpha$$

d.h.

$$S_s = 0$$

$$S_p = 108 FB^2 \cdot \sin^2 2\alpha.$$

*Beide Teilübergänge zusammen:*

$$S_s = 144 FB^2 \cdot \cos^2 \alpha \cdot \sin^2 2\varphi$$

$$S_p = 36 FB^2 \cdot \sin^2 2\alpha (\cos^2 2\varphi + 3).$$

Die beiden Intensitäten hängen also von der Beobachtungsrichtung ab, und zwar in verschiedener Weise, d.h. die Strahlung ist (abgesehen von den unten angegebenen speziellen Richtungen) teilweise polarisiert und außerdem anisotrop verteilt.

Die Intensitäten sind für alle Übergänge in Tabelle 3 zusammengestellt, und zwar in Spalte 2 für die allgemeine und in den Spalten 3, 4, 5 für je eine in Fig. 1 eingezeichnete spezielle Beobachtungsrichtung.

† Auf der rechten Seite ist zur Abkürzung der Index bei  $Q$  fortgelassen.

Tabelle 3. Intensitäten der Quadrupolstrahlung

Übergang $J = 4 \rightarrow J - 2$	Intensitäten bei beliebig
$1I_1 \rightarrow 1I_2$	$S_s = S_p = 0$ , verboten
$\rightarrow 3I_4$	$S_s = S_p = 0$ , verboten
$\rightarrow 3I_5$	$S_s = 140  FB ^2 (\sin^2 \alpha + \cos^2 \alpha \cdot \cos^2 2\varphi)$ $S_p = 35  FB ^2 (4 \cos^2 2\alpha + \sin^2 2\alpha \cdot \sin^2 2\varphi)$
$2I_3 \rightarrow 1I_2$	$S_s = 144  FB ^2 \cdot \cos^2 \alpha \cdot \sin^2 2\varphi$ $S_p = 36  FB ^2 \sin^2 2\alpha (\cos^2 2\varphi + 3)$
$\rightarrow 3I_4$	$S_s = 180  FB ^2 (\sin^2 \alpha + \cos^2 \alpha \cdot \cos^2 2\varphi)$ $S_p = 45  FB ^2 (4 \cos^2 2\alpha + \sin^2 2\alpha \cdot \sin^2 2\varphi)$
$\rightarrow 3I_5$	$S_s = 4  FB ^2 (\sin^2 \alpha + \cos^2 \alpha \cdot \cos^2 2\varphi)$ $S_p =  FB ^2 (4 \cos^2 2\alpha + \sin^2 2\alpha \cdot \sin^2 2\varphi)$
$3I_4 \rightarrow 1I_2$	$S_s = 84  FB ^2 (\sin^2 \alpha + \cos^2 \alpha \cdot \cos^2 2\varphi)$ $S_p = 21  FB ^2 (4 \cos^2 2\alpha + \sin^2 2\alpha \cdot \sin^2 2\varphi)$
$\rightarrow 3I_4$	$S_s = \frac{315}{2}  FB ^2 (\sin^2 \alpha + \cos^2 \alpha \cdot \cos^2 2\varphi)$ $S_p = \frac{315}{8}  FB ^2 (4 \cos^2 2\alpha + \sin^2 2\alpha \cdot \sin^2 2\varphi)$
$\rightarrow 3I_5$	$S_s = \frac{21}{4}  FB ^2 (18 \sin^2 \alpha + \cos^2 \alpha [16 \sin^2 2\varphi + 5 \cos 4\varphi + 13])$ $S_p = \frac{21}{16}  FB ^2 (72 \cos^2 2\alpha + \sin^2 2\alpha [16 \cos^2 2\varphi - 5 \cos 4\varphi + 85])$
$3I_5 \rightarrow 1I_2$	$S_s = S_p = 0$ , verboten
$\rightarrow 3I_4$	$S_s = \frac{45}{4}  FB ^2 (2 \sin^2 \alpha + \cos^2 \alpha [16 \sin^2 2\varphi - 3 \cos 4\varphi + 5])$ $S_p = \frac{45}{16}  FB ^2 (8 \cos^2 2\alpha + \sin^2 2\alpha [16 \cos^2 2\varphi + 3 \cos 4\varphi + 77])$
$\rightarrow 3I_5$	$S_s = \frac{1}{4}  FB ^2 (294 \sin^2 \alpha + 3 \cos^2 \alpha [193 - 95 \cos 4\varphi])$ $S_p = \frac{3}{16}  FB ^2 (392 \cos^2 2\alpha + \sin^2 2\alpha [95 \cos 4\varphi + 1057])$

Bei jedem Übergang hängen die Intensitäten von der Richtung  $(\alpha, \varphi)$  ab, und zwar  $S_s$  und  $S_p$  in verschiedener Weise. Die Strahlung ist also nicht nur anisotrop verteilt, sondern auch teilweise polarisiert. Die Polarisation verschwindet nach Spalte 3 und 5 in Richtung der Würfelkanten ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ -Achsen, vierzählig) und in Richtung der Raumdiagonalen ( $A_1, \dots, A_4$ , dreizählig). Man könnte also diese 7 Richtungen als eine Art von (durch die Absorption oder Emission definierten) „optischen Achsen“



für alle Übergänge  $J = 4 \rightarrow J = 3$ .

Beobachtungsrichtung

parallel Würfelfante ( $\alpha = 0, \varphi = 0$ )	parallel Flächen- diagonale ( $\alpha = 0, \varphi = \pi/4$ )	parallel Raumdiagonale ( $\cos \alpha = \sqrt{3}/3, \sin \alpha = \sqrt{1/3},$ $\varphi = \pi/4$ )
$S_s = S_p = 140  FB ^2$	$S_s = 0$ $S_p = 140  FB ^2$	$S_s = S_p = \frac{140}{3}  FB ^2$
$S_s = S_p = 0$	$S_s = 144  FB ^2$ $S_p = 0$	$S_s = S_p = 96  FB ^2$
$S_s = S_p = 180  FB ^2$	$S_s = 0$ $S_p = 180  FB ^2$	$S_s = S_p = 60  FB ^2$
$S_s = S_p = 4  FB ^2$	$S_s = 0$ $S_p = 4  FB ^2$	$S_s = S_p = \frac{4}{3}  FB ^2$
$S_s = S_p = 84  FB ^2$	$S_s = 0$ $S_p = 84  FB ^2$	$S_s = S_p = 28  FB ^2$
$S_s = S_p = \frac{315}{2}  FB ^2$	$S_s = 0$ $S_p = \frac{315}{2}  FB ^2$	$S_s = S_p = \frac{105}{2}  FB ^2$
$S_s = S_p = \frac{189}{2}  FB ^2$	$S_s = 126  FB ^2$ $S_p = \frac{189}{2}  FB ^2$	$S_s = S_p = \frac{231}{2}  FB ^2$
$S_s = S_p = \frac{45}{2}  FB ^2$	$S_s = 270  FB ^2$ $S_p = \frac{45}{2}  FB ^2$	$S_s = S_p = \frac{375}{2}  FB ^2$
$S_s = S_p = \frac{147}{2}  FB ^2$	$S_s = 216  FB ^2$ $S_p = \frac{147}{2}  FB ^2$	$S_s = S_p = \frac{337}{2}  FB ^2$

bezeichnen. Allerdings sind diese Achsen nicht alle gleichwertig, denn in Richtung einer Raumdiagonalen wird eine andere Intensität ausgestrahlt als in Richtung einer Würfelfante, und zwar bei einer Reihe von Übergängen eine um den Faktor 3 kleinere, bei manchen Übergängen dafür eine sehr viel größere<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Das ist nötig für die Erfüllung des Summensatzes, s. unten.

Am stärksten polarisiert ist die Strahlung in Richtung der Flächen-diagonalen ( $B_1, \dots, B_6$ , zweizählig). Hier ist die Polarisation bei vielen Übergängen<sup>1</sup> sogar linear, und zwar entweder parallel zum Meridian ( $S_s=0$ ) oder zum Breitenkreis ( $S_p=0$ ). Allgemein hängt in der  $xy$ -Ebene ( $z=0$ ) die Intensität  $S_f$  der im Meridian schwingenden Welle von  $q$  nicht mehr ab, d.h. insofern herrscht Rotationssymmetrie um die  $z$ -Achse. Dagegen variiert  $S_s$  sehr stark mit  $q$ , und dadurch ändern sich die Gesamtintensität und der Polarisationsgrad der Strahlung, wenn man mit der Beobachtungsrichtung in der  $xy$ -Ebene um die  $z$ -Achse herumgeht. Bei allgemeinen Werten von  $z$  ist das Strahlungsfeld vierzählig um die vierzählige  $z$ -Achse. Glieder mit  $\cos^2 2q$  und  $\cos 4q$ .

Alle diese Aussagen sind invariant gegen zyklische Vertauschung von  $x, y, z$ , d.h. das Strahlungsfeld ist auch dreizählig um die dreizähligen Raumdiagonalen. Außerdem ist es invariant gegen Inversion Substitution  $\alpha \rightarrow -\alpha, \varphi \rightarrow \varphi + \pi$ ; wie es sein muß, da die für die Rechnung benutzten Zustände die Symmetrie  $O_h$  haben.

Damit ist gezeigt, daß sich für die Emission und Absorption von Quadrupolstrahlung genau die gleiche Symmetrie eines kubischen Kristalls ergibt, wie sie das quadratische Glied in der Lorentzischen Gl. (1) für die Dispersion liefert. Dieses Glied der Reihenentwicklung berücksichtigt also die Quadrupoleffekte.

Zur Kontrolle der Rechnungen überzeugt man sich leicht, daß die früher §9 abgeleiteten *Auswahlregeln* bei den Übergängen befolgt werden. Insbesondere kommen Übergänge zwischen einfachen Termen und Übergänge  $^1I_1 \rightarrow ^3I_4$  und  $^1I_2 \rightarrow ^3I_5$  nicht vor, und bei den Übergängen  $^1I_2 \rightarrow ^3I_4$  und  $^1I_1 \rightarrow ^3I_5$  treten nur die Matrixelemente von  $Q_{xy}, Q_{yz}, Q_{zx}$ , nicht aber die von  $Q_{xx}, Q_{yy}, Q_{zz}$  auf.

Ferner ist, wie es sein muß, der zuerst von RUBINOWICZ [14] formulierte *Summensatz* für den Gesamtübergang  $J=4 \rightarrow J=3$  erfüllt. Summation über alle Übergänge in Tabelle 3 liefert

$$\sum S_s = \sum S_p = 756 \cdot F B^2, \quad (26)$$

d.h. die Gesamtstrahlung ist isotrop verteilt und unpolarisiert.

#### 4. Dipolstrahlung.

Zum Vergleich seien zunächst kurz die Verhältnisse bei *elektrischer Dipolstrahlung* behandelt. Hier sind die Matrixelemente der Komponenten

$$P_z = -e \sum_k z_k, \quad P_x \pm i P_y = -e \sum_k (x_k \pm i y_k) \quad (27)$$

<sup>1</sup> Nämlich gerade bei denjenigen, die parallel zu den Würfelkanten dreimal so stark strahlen wie in Richtung der Raumdiagonalen.

des elektrischen Moments  $\mathfrak{P} = -e \sum_k r_k$  zu berechnen. Dabei verschwinden bekanntlich alle Matrixelemente mit Ausnahme der folgenden, wenn man sich wieder auf die Übergänge  $J=4 \rightarrow J=3$  beschränkt:

$$\left. \begin{aligned} M \rightarrow M: & \quad (\psi_M | P_z | \varphi_M) = \sqrt{16 - M^2} \cdot A \\ M \rightarrow M \pm 1: & \quad (\psi_M | P_x \mp i P_y | \varphi_{M \pm 1}) = \pm \sqrt{(4 \mp M)(3 \mp M)} \cdot A. \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

Der elektrische Feldvektor des bei einem Übergang  $U_i \rightarrow u_k$  emittierten Dipolstrahlungsfeldes ist

$$\mathfrak{E} = E_x \cdot \mathfrak{e}_x + E_y \cdot \mathfrak{e}_y + E_z \cdot \mathfrak{e}_z = G \cdot r \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{2} (U_i | P_x + i P_y | u_k) (\sin \alpha \cdot \mathfrak{p} + i \mathfrak{s}) e^{-i\varphi} + \\ & \frac{1}{2} (U_i | P_x - i P_y | u_k) (\sin \alpha \cdot \mathfrak{p} - i \mathfrak{s}) e^{i\varphi} + \\ & - (U_i | P_z | u_k) \cos \alpha \cdot \mathfrak{p}. \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

Die Beziehungen (28) und (29) gelten ebenso für *magnetische Dipolstrahlung*, wenn man das elektrische Moment  $\mathfrak{P}$  durch das magnetische Moment  $\mathfrak{M} = -\frac{e\hbar}{b} (\vec{L} + 2\vec{S})$  und  $\mathfrak{E}$  durch  $-\vec{\mathfrak{H}}$  ersetzt. Alle folgenden Überlegungen gelten also mutatis mutandis auch für die magnetische Dipolstrahlung.

An Hand von Tabelle 2 überzeugt man sich mittels (28) und (29) zunächst, daß die früher § 9 mitgeteilten Auswahlregeln befolgt werden. Ferner ergibt sich aber bei jedem Übergang die Strahlung als völlig isotrop<sup>1</sup>. Wir deuten die Rechnung nur für den einen Übergang  ${}^1I_1 \rightarrow {}^3I_4$  an:

Teilübergang  $U_1 \rightarrow u_2$ :

$$\begin{aligned} (U_1 | P_z | u_2) &= 2 \sqrt{\frac{7}{3}} \cdot A, \\ E_s &= 0, & S_s &= 0 \\ E_p &= -2 \sqrt{\frac{7}{3}} A G \cos \alpha, & S_p &= \frac{28}{3} |A G|^2 \cos^2 \alpha. \end{aligned}$$

Teilübergang  $U_1 \rightarrow u_3$ :

$$\begin{aligned} (U_1 | P_x - i P_y | u_3) &= \frac{1}{\sqrt{192}} [\sqrt{42} (\psi_0 | P | \varphi_1) + 5 (\psi_{-4} | P | \varphi_3)] \\ &= 2 \sqrt{\frac{14}{3}} \cdot A, \\ E_s &= -i \sqrt{\frac{14}{3}} A G e^{i\varphi}, & S_s &= \frac{14}{3} |A G|^2 \\ E_p &= \sqrt{\frac{14}{3}} A G \cdot e^{i\varphi} \cdot \sin \alpha, & S_p &= \frac{14}{3} |A G|^2 \sin^2 \alpha. \end{aligned}$$

<sup>1</sup> Vgl. hierzu die klassische Rechnung in [16], wo besonders auch der Fall diskutiert wird, daß die strahlenden Atome im kubischen Kristall auf nicht-kubischen Plätzen sitzen.

Teilübergang  $U_1 \rightarrow u_4$ :

$$(U_1 \ P_x + i \ P_y \ u_4) = \sqrt[4]{192} \left[ 5 (\psi_4 \ P \ \varphi_3) + \sqrt[4]{42} (\psi_0 \ P \ \varphi_{-1}) \right] = -2 \sqrt[4]{\frac{14}{3}} \ I A,$$

$$E_s = -i \ I A G \sqrt[4]{\frac{14}{3}} e^{-i\varphi}, \quad S_s = \frac{14}{3} \ A G^2$$

$$E_p = -i \ I A G \sqrt[4]{\frac{14}{3}} e^{-i\varphi} \sin \alpha, \quad S_p = \frac{14}{3} \ A G^2 \cdot \sin^2 \alpha.$$

Die drei Teilübergänge zusammen geben

$$S = S_s + S_p = \frac{28}{3} \ A G^2$$

d.h. völlige Isotropie.

Das *allgemeine Resultat* unserer Untersuchung ist also: Ein kubischer Kristall<sup>1</sup> ist gegenüber Dipolstrahlung optisch isotrop, gegenüber Quadrupolstrahlung nur noch „optisch siebenachsig“.

### 5. Beobachtbarkeit der Quadrupol-Anisotropie.

H.A. LORENTZ [2] hat versucht, die von ihm vorhergesagte *Doppelbrechung* an genügend dicken Steinsalzplatten zu messen, wegen der in den natürlichen Kristallen vorhandenen inneren Spannungen jedoch keine völlig einwandfreien Ergebnisse erzielt. Inzwischen läßt er die Doppelbrechung für vorhanden. Bei einer späteren Nachprüfung durch BUCHWALD und KÖNIG [17] ist es ebenfalls nicht völlig gelungen, den Effekt sicher von der durch innere Spannungen erzeugten Doppelbrechung abzutrennen.

Ein Versuch, die *Anisotropie der Absorption* oder *Emission* zu messen, setzt einen Einkristall mit folgenden Eigenschaften voraus:

1. Die Quadrupolstrahlung muß genügend intensiv gegenüber der Dipolstrahlung sein. Diese Bedingung kann nur bei den Salzen der Seltenen Erden und der Übergangselemente erfüllt sein, wo die elektrische Dipolstrahlung bis auf einen vom Kristallfeld erzeugten schwachen Anteil verboten ist [18]. Bisher ist jedoch auch hier noch in keinem Fall wirklich Quadrupolstrahlung nachgewiesen worden.

2. Die Spektrallinien müssen im Vergleich zu der Größe der Term-aufspaltung im Kristall schmal sein, da sich sonst alle Übergänge überlappen und man nach dem Summensatz Isotropie messen würde. Auch diese Bedingung ist wohl nur bei den obengenannten Substanzklassen erfüllt. Doch ist gerade hier bis jetzt kein Salz bekannt, das in kubischen

<sup>1</sup> Der Beweis ist speziell für die Symmetrieklassen  $O_h$  und (angenähert)  $O$  geführt. Die Quadrupolstrahlungsfelder anderer kubischer Symmetrieklassen sind auf völlig analoge Weise berechenbar.



Kristallen genügender Größe, in denen die strahlenden Ionen auf Plätzen kubischer Symmetrie sitzen, kristallisiert<sup>1</sup>.

3. Man wird deshalb die Experimente an Kristallen niedrigerer Symmetrie durchführen müssen. Die hier bei Quadrupolstrahlung zu erwartenden Abweichungen von der klassischen Kristalloptik bilden den Gegenstand einer folgenden Untersuchung.

### Literatur.

- [1] LORENTZ, H. A.: Verh. K. Akad. Wet. Amsterdam **26** (1888) (Coll. Papers Vol. II, 79). — [2] LORENTZ, H. A.: Proc. Acad. Amsterdam **24**, 333 (1921) (Coll. Papers Vol. III, 314). — [3] BORN, M.: Atomtheorie des festen Zustandes, 2. Aufl., Fußnote S. 587. Leipzig 1923. — [4] PÖCKELS, F.: Lehrbuch der Kristalloptik, S. 382. Leipzig 1906. — [5] SZIVESSY, G.: Handbuch der Physik, Bd. XX, S. 882. — [6] BETHE, H.: Handbuch der Physik, 2. Aufl. Bd. XXIV/1, S. 551 ff. — [7] BETHE, H.: Ann. Phys. (5) **3**, 133 (1929). — [8] OPECHOWSKI, W.: Physica **7**, 552 (1940). — [9] HELLWEGE, K. H.: Ann. Phys. (6) **4**, 150 (1948). — [10] HELLWEGE, K. H.: Ann. Phys. (6) **4**, 95, 357 (1948, 49). — [11] KRAMERS, H. A.: Proc. Acad. Amsterdam **33**, 959 (1930). — [12] HELLWEGE, K. H.: Ann. Phys. (6) **4**, 143 (1948). — [13] RUBINOWICZ, A.: Z. Physik **61**, 338 (1930). — [14] RUBINOWICZ, A.: Z. Physik **65**, 662 (1930). — [15] RUBINOWICZ, A., u. J. BLATON: Ergebn. exakt. Naturw. **11**, 176 (1932). — [16] HELLWEGE, K. H.: Z. Physik **121**, 588 (1943). — [17] BUCHWALD, E., u. H. KÖNIG: Verh. dtsh. phys. Ges. (3) **19**, 112 (1938). — [18] VLECK, J. H. VAN: J. phys. Chem. **41**, 67 (1937).

Göttingen, II. Physikalisches Institut, 10. März 1951.

<sup>1</sup> Gegenbeispiel: Chromalaun. Der Kristall ist zwar kubisch, aber die  $\text{Cr}^{++\pm}$ -Ionen sitzen auf den dreizähligen Raumdiagonalen.

## Autorenverzeichnis des 129. Bandes.

- ANDERS, H., Ein Funkensender für schwach gedämpfte Zentimeterwellen stetig variierbarer Frequenz. S. 45.
- BECK, FRIEDRICH, Das elektrodynamische Potential in der erweiterten phänomenologischen Theorie der Supraleitung. S. 246.
- BERGMANN, LUDWIG, Mit elektrischen Wechsellspannungen erzeugte Staubfiguren. S. 611.
- BURHORN, F., und H. MAECKER, Feldstärkemessungen an wasserstabilisierten Hochleistungsbögen. S. 369.
- DEHMELT, H. G., und H. KRÜGER, Quadrupol-Resonanzfrequenzen von Cl- und Br-Kernen in kristallinem Dichloräthylen und Methylbromid. S. 401.
- DIETRICH, ISOLDE, Thermoelektrischer Homogeneffekt an feinkristallinen Metalldrähten. S. 440.
- DÖRNENBURG, G., geb. PROST und R. FLEISCHMANN, Änderung des Phasensprungs bei der Reflexion an Silber in Abhängigkeit vom Einfallswinkel. S. 300.
- DORENDORF, HEINZ, Ultraviolette Absorptionsbanden an photochemisch veränderten KCl- und KBr-Kristallen. S. 317.
- ECKER, GÜNTER, Theorie der Polarisierung des Kanalstrahllichtes. II. Berechnung der Polarisationswerte und Vergleich mit den Messungen. S. 161.
- FLEISCHMANN, R., Interferenzverfahren zur Messung der absoluten Phasen bei der Untersuchung absorbierender Medien. S. 275.
- FLEISCHMANN, R., Die Struktur des physikalischen Begriffssystems. S. 377.
- FLEISCHMANN, R., und H. SCHÖPPER, Die Bestimmung der optischen Konstanten und der Schichtdicke absorbierender Schichten mit Hilfe der Messung der absoluten Phasenänderung. S. 285.
- GEISS, JOHANNES, Ergebnisse der erweiterten phänomenologischen Theorie der Supraleitung. S. 449.
- HELLWEGE, K. H., Optische Anisotropie kubischer Kristalle bei Quadrupolstrahlung. S. 627.
- HELLWEGE, K. H., und H. G. KAHLE, Spektrum und Struktur kristalliner Europiumsalze. I. Europiumchlorid  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . S. 62.
- HELLWEGE, K. H., und H. G. KAHLE, Spektrum und Struktur kristalliner Europiumsalze. II. Europiumbromat  $\text{Eu}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . S. 85.
- HIBY, J. W., und M. PAHL, Einzelstreuung von Molekülen in einem Gas mit MAXWELL-Verteilung. S. 517.
- HORVÁTH, J. I., Ergänzungen zur Theorie des HCl-Moleküls. S. 56.
- HOUTERMANS, F. G., und M. TEUCHER, Das Primärspektrum der schnellen Neutronen einer ( $\text{Ra } \alpha + \text{Be}$ )-Quelle und deren unelastische Stöße in Pb. II. S. 365.
- KOCH, O., und H. DUNSTADTER, Ein Beitrag zur Temperaturbestimmung im wandstabilisierten Quecksilberhochdruckbogen. S. 140.
- KÖNIG, HANS, Verkohlungsorganische Objekte durch Elektronen. S. 483.
- KÖNIG, H., und G. HELWIG, Über dünne aus Kohlenwasserstoffen durch Elektronen- oder Ionenbeschuss gebildete Schichten. S. 491.
- KRAMER, J., Untersuchungen mit dem GEIGER-Spitzenzähler an bestrahlten Kristallen. S. 34.
- KULENKAMPFF, H., M. SCHEER und R. SCHITTENHELM, Untersuchungen der räumlichen Verteilung der Röntgen-Bremsstrahlung einer 5 MeV-Elektronenschleuder. S. 202.
- LARENZ, RUDOLF WILHELM, Über ein Verfahren zur Messung sehr hoher Temperaturen in nahezu durchlässigen Bogensäulen. S. 327.
- LARENZ, RUDOLF WILHELM, Temperaturmessungen in der Säule eines GERDIEN-Bogens. S. 343.

- EIBFRIED, G., Zur atomistischen Theorie der Elastizität. S. 307.  
 MAECKER, H., Ein Lichtbogen für hohe Leistungen. S. 108.  
 MARSCHALL, H., und D. WISKOTT, Die Linienform der Resonanzstreuung von  $\alpha$ -Teilchen. S. 619.  
 MEYER-SCHÜTZMEISTER, LUISE, Untersuchungen des äußeren Photoeffektes am Kupferoxydul und am Kupferoxyd. S. 148.  
 MÜSER, HELMUT, Leistungsgrenzen von Photowiderständen. S. 504.  
 NEUERT, H., Über die Entstehung eines Auslösebereiches in Zählrohren mit reiner Dampffüllung. S. 27.  
 DEHME, REINHARD, Erzeugung von Photonen beim Zusammenstoß von Nukleonen. S. 573.  
 PAETZOLD, H. K., Über den Temperatur- und Druckeinfluß auf Elektronenterme in Kristallen. S. 123.  
 RÖTTA, J., Statistische Theorie nicht-homogener Turbulenz. S. 547.  
 SCHACHENMEIER, R., Zur Quantentheorie der Supraleitung. S. 1.  
 SCHEIBE, A., und U. ADELSBERGER, Über die Phase des Standes der Erde. S. 233.  
 SCHMITZ, GEORG, und WOLFGANG HECKER, Zur numerischen Berechnung von Temperaturverteilungen in wandstabilisierten Bogenentladungen. S. 104.  
 SCHMITZ, G., und O. KOCH, Abschließende Erklärung zu einer Arbeit von G. SCHMITZ, „Zur Breite der wandstabilisierten Bogenentladung“ und die daran anschließende Diskussion. S. 33.  
 SCHOPPER, HERWIG, Bestimmung der Energieverteilung von  $\beta$ -Spektren aus Absorptionsmessungen. S. 416.  
 SCHULTZ, WALTER, Energieverlust schneller Elektronen beim Durchgang durch Folien (Vielfachstreuung). S. 530.  
 SEVERIN, HANS, Zur Theorie der Beugung elektromagnetischer Wellen. S. 426.  
 THOMAS, HANS, Über Widerstandslegierungen. S. 219.  
 WASSERRAB, THEODOR, Die Neutralgas-erwärmung der Niederdruckgasentladung. S. 190.







